



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο:

*«Φυσικοχημικός και δομικός χαρακτηρισμός υποστηριγμένων
καταλυτών Ir, Rh και Ru για εφαρμογές βιομηχανικού και
περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος: καταλυτική τους αξιολόγηση στην
υδρογόνωση του CO₂»*

Ιωάννα- Ηδύλη Μπέτση- Αργυροπούλου

AM:2015057390

Επιβλέπων καθηγητής:

Γεντεκάκης Ιωάννης

Τριμελής επιτροπή:

Γεντεκάκης Ιωάννης

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος

Χανιά, Σεπτέμβριος 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα σημαντικό μέρος της σημερινής ενέργειας προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία οδηγούν σε αυξημένη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην ατμόσφαιρα και ως εκ τούτου προκαλούν την υπερθέρμανση του πλανήτη μέσω του φαινομένου του θερμοκηπίου, το οποίο επιφέρει διάφορες κλιματικές αλλαγές. Έτσι τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται ερευνητικά, προσπάθειες για την ελάττωση του CO_2 . Μεταξύ των υποσχόμενων διαδικασιών αξιοποίησης είναι η υδρογόνωση του CO_2 , η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς μειώνει αποτελεσματικά το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα παράγει χημικά και καύσιμα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως προϊόντα μονοξειδίου του άνθρακα, μεθάνιο, μεθανόλη, υδρογονάνθρακες.

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη ορισμένων καταλυτών Ir, Ru και με Rh και η καταλυτική αποδοτικότητα τους όσον αφορά την αντίδραση της μεθανιοποίησης του CO_2 . Συγκεκριμένα χαρακτηρίστηκαν και δοκιμάστηκαν οι παρακάτω καταλύτες: 1%Ir/ Al_2O_3 , 1%Ir/ CeO_2ZrO_2 , 1%Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, 1%Ru/ Al_2O_3 , 1%Ru/ CeO_2ZrO_2 , 1%Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$, 1%Rh/ Al_2O_3 , 1%Rh/ CeO_2ZrO_2 , 1%Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{ZrO}_2$.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον χαρακτηρισμό των εν λόγω καταλυτών. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H_2 -TPR), μια μέθοδο που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ικανότητας αναγωγής του καταλύτη με υδρογόνο, πειράματα μεθόδου εκλεκτικής χημειορρόφησης (H_2 titration) για τον υπολογισμό της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων της ενεργού φάσης και τη διασπορά τους στο φορέα, και πειράματα τεχνικής B.E.T για την μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας.

Για τους παραπάνω καταλύτες στη συνέχεια μελετήθηκε και η καταλυτική αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2 Hydrogenation) με κύριο επιζητούμενο προϊόν το μεθάνιο (μεθανιοποίηση του CO_2). Για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 στην μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας του εκάστοτε καταλυτικού υλικού δοκιμάζεται ποσότητα 0,05g, στον αντιδραστήρα. Για να μελετηθεί η ενεργότητα του εκάστοτε καταλύτη, διοχετεύεται αέριο μίγμα σε αναλογία τροφοδοσίας: $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, και συγκεκριμένα 20% H_2 , 5% CO_2 και το υπόλοιπο αργό (Ar), πίεση $p=1\text{atm}$ σε συνολική ροή $50\text{cm}^3/\text{min}$ ή $100\text{cm}^3/\text{min}$ εντός του αντιδραστήρα και σταδιακά αυξάνεται η θερμοκρασία του αντιδραστήρα, μέχρι περίπου τους 600°C , με ανάλυση των προϊόντων μέσω on-line αέριας χρωματογραφίας ανά 30°C .

Επίσης μελετάται η καταλυτική σταθερότητα των καταλυτών για αυτή την αντίδραση. Η διαδικασία είναι όμοια με αυτή της μελέτης της καταλυτικής ενεργότητας, με τη διαφορά πως τα χρωματογραφήματα λαμβάνονται ανά μία

ώρα για 5 h σε σταθερή θερμοκρασία (380°C), η οποία επιλέχθηκε ως μία μέση τιμή βέλτιστης απόδοσης για σύγκριση μεταξύ των εν λόγω καταλυτών.

ABSTRACT

A major part of today's energy derives from fossil fuels, which result in increased carbon dioxide (CO₂) concentration in the atmosphere and thereby causing global warming through the greenhouse effect. In recent years, research efforts have been made to reduce CO₂. Among the promising exploitation processes is CO₂ hydrogenation, which is of particular interest, as it effectively reduces carbon dioxide while producing high value added chemicals and fuels, such as carbon monoxide, methane, methanol, and hydrocarbons.

The aim of this thesis is the study of certain Ir, Ru, Rh based catalysts and their catalytic performance with respect to the reaction of CO₂ hydrogenation. The following catalysts were characterized and tested: 1%Ir/ Al₂O₃, 1%Ir/ CeO₂ZrO₂, 1%Ir/ Al₂O₃CeO₂ZrO₂, 1%Ru/ Al₂O₃, 1%Ru/ CeO₂ZrO₂, 1%Ru/ Al₂O₃CeO₂ZrO₂, 1%Rh/ Al₂O₃, 1%Rh/ CeO₂ZrO₂, 1%Rh/ Al₂O₃CeO₂ZrO₂.

Initially, experiments were carried out to characterize these catalysts. In particular, Temperature- programmed hydrogen reduction (H₂-TPR) experiments were carried out, a method used to assess the hydrogen reduction capacity of the catalyst, H₂ chemisorption (H₂-titration) experiments to calculate the mean diameter of the spherical particles and metal dispersion in the support, and BET method experiments to measure the total surface area.

The catalytic performance of the above catalysts was also studied for the reaction of hydrogenation of carbon dioxide (CO₂ Hydrogenation) to methane production (methanation of CO₂). For the study of the catalytic activity of each catalytic material, 0.05 g is tested in the reactor, while gas mix passes through the reactor (feedback ratio: H₂/ CO₂=4 and specifically 20% H₂, 5% CO₂, 75% Ar and a total flow rate of 50 cm³ / min or 100 cm³ / min). The reactor temperature is gradually increased to 600°C, while the reaction products are being analyzed every 30°C with on-line gas chromatography.

Furthermore, the catalytic stability of the catalysts for this reaction is studied. The procedure is similar to that of the catalytic activity study, with the difference that chromatograms are received every hour, for 5 hrs at a constant temperature (380°C), which was chosen as an average optimum yield value for comparison between catalysts studied.

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέπων καθηγητή κ. Ιωάννη Β. Γεντεκάκη στον οποίο οφείλω την διεξαγωγή της παρούσας διπλωματικής και του εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου για την καθοδήγησή του σε κάθε βήμα με τις πολύτιμες συμβουλές του και την μετάβαση των γνώσεών του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη και την καθηγήτρια Παναγιωτοπούλου Παρασκευή και που είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής. Επίσης, την Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, που με βοήθησε πολύ στην διεκπεραίωση της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια, ευχαριστώ ιδιαίτερα την διδάκτορα Γραμματική Γούλα για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε, για τις πολύτιμες συμβουλές και την καθοδήγηση στην εκτέλεση των πειραμάτων, αλλά και το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου, Νίκο Βακάκη και Γεωργία Μποτζολάκη για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε, την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν καθώς και για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε στο εργαστήριο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ξανά την Γεωργία Μποτζολάκη και τις συμφοιτήτριες Ερση Νικολαράκη και την Ανατολή για τη στήριξή τους και την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Από τις ευχαριστίες δε θα μπορούσα να εξαιρέσω τη μητέρα μου, που μου δίνει μου κουράγιο και βρίσκεται πάντα δίπλα μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου που με στηρίζουν πάντα και κυρίως τις φίλες μου Αλίκη Κόκκα και την Ελένη Φαρμάκη.

Τέλος, και πιο σημαντικό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πιο κοντινό μου άνθρωπο Στέφανο Κασίμη, που με βοηθάει να προχωράω μπροστά.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	4
Ευχαριστίες.....	5
1 Εισαγωγή	8
1.1 Ο ρύπος CO ₂	8
1.2 Πηγές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα	9
1.3 Περιορισμός των εκπομπών του CO ₂	9
1.4 Ανάγκη για μείωση των καυσίμων και συνεισφορά της αντίδρασης της υδρογόνωσης του CO ₂	10
2 Υδρογόνωση του CO ₂	11
2.1 Εισαγωγή	11
2.2 Η αντίδραση υδρογόνωσης CO ₂ σε μεθάνιο (Μεθανιοποίηση)	12
2.2.1 Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης.....	13
2.3 Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας	14
2.3.1 Επίδραση της πίεσης, της θερμοκρασίας και του λόγου H ₂ /CO ₂ ..	14
2.3.2 Επίδραση του αντιδραστήρα	16
2.3.3 Επίδραση μετάλλων και ευγενών μετάλλων στην πορεία της αντίδρασης	17
2.3.4 Επίδραση αλκαλικών γαιών στην πορεία της αντίδρασης	20
2.3.5 Επίδραση οξειδίων και μικτών οξειδίων στην πορεία της αντίδρασης	21
2.3.6 Επίδραση ζεόλιθων στην πορεία της αντίδρασης	23
3 Πειραματικό Μέρος.....	27
3.1 Παρασκευή καταλυτών	27
3.1.1 Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων Al, AlCe & AlCeZr με την μέθοδο της συγκαταβύθισης	27
3.1.2 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών με την προσθήκη μετάλλων Ir, Ru & Rh σε μεικτά οξείδια με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation method)	29
3.2 Πειραματικές διατάξεις.....	31
3.2.1 Αέριος φασματογράφος	31
3.2.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών	32

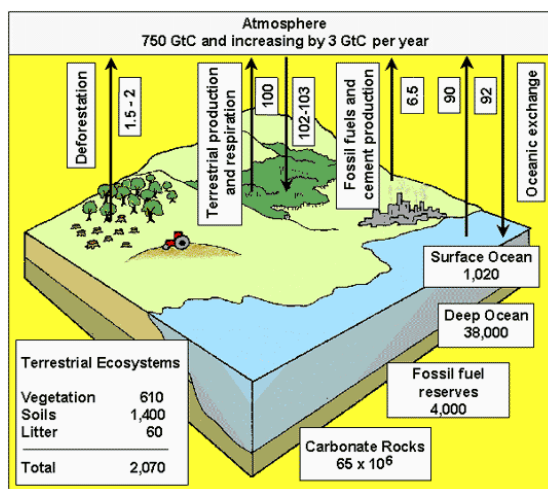
3.3	Χαρακτηρισμός καταλυτών.....	34
3.3.1	Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο –(H ₂ -TPR)	34
3.3.2	Μέθοδος εκλεκτικής χημειορόφησης- Hydrogen Chemisorption (H ₂ -Titrations).....	36
3.3.3	BET analysis.....	39
3.4	Πειραματική διαδικασία καταλυτικής ενεργότητας	40
3.5	Πειραματική διαδικασία καταλυτικής σταθερότητας.....	41
4	Αποτελέσματα και συμπεράσματα	42
4.1	Αποτελέσματα πειραμάτων χαρακτηρισμού καταλυτών.....	42
4.1.1	Αποτελέσματα H ₂ -TPR	42
4.1.2	Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)	47
4.1.3	Μέθοδος εκλεκτικής χημειορόφησης - Hydrogen Titrations	51
4.2	Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας.....	52
4.3	Πειραματικά αποτελέσματα καταλυτικής σταθερότητας.....	62
4.4	Συμπεράσματα και συζήτηση	71
5	Βιβλιογραφία	73
5.1	Κεφάλαιο 1	73
5.2	Κεφάλαιο 2	74
5.3	Κεφάλαιο 3	76
5.4	Κεφάλαιο 4	76

1 Εισαγωγή

1.1 Ο ρύπος CO₂

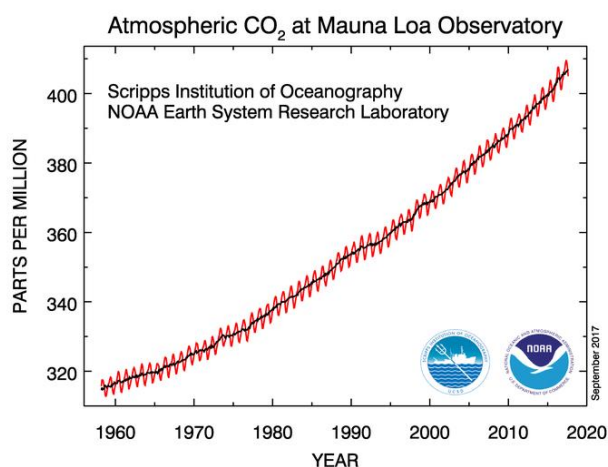
Το CO₂ είναι ένα από τα βασικά αέρια του θερμοκηπίου. Αποτελείται από ένα άτομο άνθρακα και δύο άτομα οξυγόνου.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι φυσικό να είναι παρόν στην ατμόσφαιρα, ως μέρος του κύκλου του άνθρακα της Γης (η φυσική κυκλοφορία του άνθρακα μεταξύ της ατμόσφαιρας, των ωκεανούς, του εδάφους, των φυτών και των ζώων). Το CO₂ είναι το προϊόν της οξείδωσης του άνθρακα από αυτές τις καταβόθρες. Ο κύκλος του άνθρακα στο επίπεδο της γης παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα (Εικόνα 1.1)[\[1.1\]](#):



Εικόνα 1.1: Κύκλος του άνθρακα.

Ωστόσο οι ανθρώπινες δραστηριότητες τροποποιούν τον κύκλο του άνθρακα τόσο με την προσθήκη περισσότερου CO₂ στην ατμόσφαιρα όσο και με την επιρροή των φυσικών καταβόθρων όπως τα δάση, που συμβάλλουν στην απομάκρυνση του CO₂ από την ατμόσφαιρα. Ενώ πολλές πηγές εκπομπών CO₂ προέρχονται από μια ποικιλία φυσικών πηγών, οι εκπομπές του CO₂ που σχετίζονται με την ανθρώπινη δραστηριότητα είναι κυρίως υπεύθυνες για την αύξηση που σημειώθηκε στην ατμόσφαιρα από τη βιομηχανική επανάσταση. Αυτό φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (Διάγραμμα 1.1) το οποίο δείχνει τις μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις του διοξειδίου του άνθρακα που μετρούνται στο σταθμό Mauna Loa Observatory, Hawaii [\[1.2\]](#).



Διάγραμμα 1.1: Συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα.

1.2 Πηγές εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα

Το CO₂ αποτελεί υποπροϊόν όλων των καύσεων ορυκτών καυσίμων (κάρβουνου, πετρελαίου, βενζίνης, φυσικού αερίου κλπ.), αλλά και του ξύλου, πλαστικών κ.ά. οργανικών ενώσεων. Παράγεται ακόμα από φυσικές πηγές όπως από την αποσύνθεση οργανικών ουσιών. Μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα εκπέμπονται επίσης από τα ηφαίστεια και από τις θερμές πηγές αλλά και από τη διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων. Ενωμένο, με τη μορφή ανθρακικών αλάτων, βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο στερεό φλοιό της γης. Τα κυριότερα ανθρακικά ορυκτά είναι οι διάφορες ποικιλίες του CaCO₃ (ασβεστόλιθοι, ασβεστίτης, μάρμαρο κ.ά.), ο μαγνησίτης MgCO₃, ο σιδηρίτης FeCO₃, ο δολομίτης CaCO₃.MgCO₃ κ.ά. Παράγεται, επίσης, κατά την αναπνοή όλων των φυτών και των ζώων και από τους μύκητες και μικροοργανισμούς που εξαρτώνται άμεσα ή έμμεσα από τα φυτά για την τροφή τους. [\[1.14\]](#)

1.3 Περιορισμός των εκπομπών του CO₂

Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω είναι απαραίτητη η εύρεση λύσεων για τον περιορισμό των εκπομπών του CO₂. Έχουν μελετηθεί διάφορες στρατηγικές για τη μείωση των εκπομπών του CO₂.

Τρεις πιθανές στρατηγικές στον τομέα αυτό είναι:

Η μείωση της ποσότητας του CO₂ που παράγεται, η αποθήκευση του CO₂, και η χρήση του CO₂ [\[1.3\]](#) , [\[1.4\]](#) .

Η πρώτη στρατηγική απαιτεί ενεργειακά αποδοτικές βελτιώσεις και τη μετάβαση από τα ορυκτά καύσιμα προς ενεργειακές πηγές και στη μείωση της χρήσης του άνθρακα, όπως το υδρογόνο και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [\[1.5\],\[1.6\],\[1.7\], \[1.8\]](#) . Η δεύτερη στρατηγική είναι η αποθήκευση του CO₂ και περιλαμβάνει την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για τη σύλληψη [\[1.9\]](#) και την παγίδευση του CO₂, που είναι μια σχετικά καθιερωμένη διαδικασία [\[1.10\]](#). Επιπλέον, έχει επιβεβαιωθεί εδώ και πολλά χρόνια ότι η αντίδραση υδρογόνωσης είναι μεταξύ των πλέον σημαντικών χημικών μετατροπών του CO₂. Συμβάλλει στην αειφορία καθώς και στους τομείς του περιβάλλοντος και της ενέργειας. Πράγματι, η αντίδραση αυτή, όχι μόνο μειώνει την αυξανόμενη ποσότητα CO₂ στην ατμόσφαιρα, αλλά επίσης οδηγεί σε παραγωγή καυσίμων και πολύτιμες χημικές ουσίες.

1.4 Ανάγκη για μείωση των καυσίμων και συνεισφορά της αντίδρασης της υδρογόνωσης του CO₂

Είναι γεγονός πως η ανάγκη για καύσιμα είναι συνεχώς αυξανόμενη με την αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο, οι πόροι των ορυκτών καυσίμων μειώνονται και οι τιμές των καυσίμων έχουν υποστεί έντονη διακύμανση κατά τα τελευταία χρόνια. Ως εκ τούτου, θα ήταν πολύ επιθυμητή η ανάπτυξη εναλλακτικών καυσίμων από πηγές και διαδικασίες μη ορυκτών καυσίμων.

Το CO₂ αποδεικνύεται ότι είναι μία οικονομική, ασφαλής, και ανανεώσιμη πηγή άνθρακα. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή οργανικών χημικών ουσιών, υλικών, και υδαάνθρακων [\[1.11\]](#). Η χρησιμοποίηση του CO₂ ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών ουσιών, όχι μόνο συμβάλλει στην άμβλυνση των παγκόσμιων κλιματικών αλλαγών που προκαλούνται από την αύξηση των εκπομπών CO₂, αλλά παρέχει επίσης μια μεγάλη πρόκληση στην έρευνα για την καταλυτική και βιομηχανική ανάπτυξη [\[1.12\]](#). Ωστόσο, το CO₂ δεν χρησιμοποιείται εκτενώς ως πηγή άνθρακα σε τρέχουσες εργαστηριακές και βιομηχανικές πρακτικές. Πράγματι, η χρήση του CO₂ ως χημική πρώτη ύλη περιορίζεται σε λίγες βιομηχανικές διεργασίες, όπως σύνθεση ουρίας και των παραγώγων της, σαλικυλικού οξέος, και ανθρακικών αλάτων. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην θερμοδυναμική σταθερότητα του CO₂ και συνεπώς στην υψηλή ενέργεια ουσιών ή ηλεκτροαναγωγικών διαδικασιών που απαιτούνται τυπικά για το μετασχηματισμό του CO₂ σε άλλες χημικές ουσίες [\[1.13\]](#). Το υδρογόνο είναι ένα υψηλής ενέργειας υλικό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο για το μετασχηματισμό του CO₂.

Τα προϊόντα της υδρογόνωσης CO₂ όπως μεθανόλη και υδρογονάνθρακες είναι εξαιρετικά καύσιμα σε μηχανές εσωτερικής καύσης, εύκολα αποθηκεύσιμα και παρέχουν ασφάλεια στην μεταφορά τους σε σχέση με τα αέρια καύσιμα. Επιπλέον, η μεθανόλη είναι μια πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται σε πολλές χημικές βιομηχανίες. Ωστόσο, θα πρέπει να παρατηρηθούν πιθανά ζητήματα που σχετίζονται με το υδρογόνο, όπως η παραγωγή, η αποθήκευση και η μεταφορά. Πηγές υδρογόνου για τη χημική ανακύκλωση CO₂ θα μπορούσαν να εγκατασταθούν in-situ βασιζόμενες είτε στη χρήση ορυκτών καυσίμων (κυρίως φυσικού αερίου) ή στη διάσπαση του νερού (πχ με ηλεκτρόλυση).

2 Υδρογόνωση του CO₂

2.1 Εισαγωγή

Τα κύρια προϊόντα της υδρογόνωσης CO₂ είναι το μεθάνιο και άλλοι ανώτεροι υδρογονάνθρακες και η μεθανόλη.

Γενικά, η παραγωγή υδρογονανθράκων και μεθανίου με βάση την υδρογόνωση του CO₂ απαιτεί μια εντατική χρήση των πόρων και διαδικασιών, όπως περισσότερη ενέργεια, H₂, πολύπλοκες αντιδράσεις και ως εκ τούτου είναι μια δύσκολη οδός για την παραγωγή καυσίμων. Ωστόσο, άλλα κίνητρα μπορεί να δικαιολογήσουν την επιλογή αυτής της διαδρομής. Για παράδειγμα, η προστασία του περιβάλλοντος, οι ενεργειακές ανάγκες της αγοράς, κ.λπ. Ως εκ τούτου, μια ολοκληρωμένη τεχνοοικονομική ανάλυση και μία αξιολόγηση του κύκλου ζωής είναι απαραίτητη για να αξιολογήσει τις διάφορες επιλογές, αλλά περιορισμένα στοιχεία σχετικά με τις πτυχές αυτές είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία [2,0].

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία ασχολείται με τη σύνθεση μεθανίου ως προϊόν της υδρογόνωσης CO₂ (μεθανιοποίηση CO₂), μελετώντας την επίδραση του καταλύτη και των λειτουργικών παραμέτρων του αντιδραστήρα στην απόδοση της καταλυτικής διεργασίας.

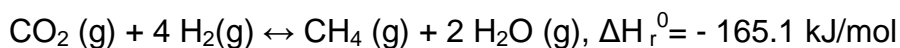
Γενικώς, οι αντιδράσεις που εν γένει λαμβάνουν χώρα κατά την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ φαίνονται στο παρακάτω Πίνακα 2.1 [2.01]:

Πίνακας 2.1: Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂.

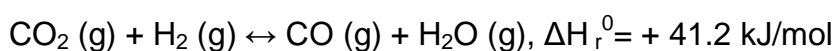
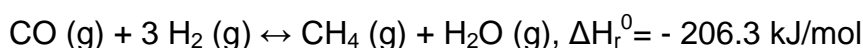
Αντιδράσεις		
	ΔH _{298K} (kJ/mol)	Περιγραφή αντίδρασης
Κύριες Αντιδράσεις		
CO ₂ +4 H ₂ <-> CH ₄ +2 H ₂ O	-165	Υδρογόνωση CO ₂ σε CH ₄
CO ₂ +4 H ₂ <-> CH ₃ OH + H ₂ O	-49.4	Υδρογόνωση CO ₂ σε CH ₃ OH
CO ₂ +4 H ₂ <-> C +2 H ₂ O	-90.1	Αναγωγή H ₂
CO ₂ +4 H ₂ <-> CO +2 H ₂ O	41.2	Αντίστροφη water-gas shift
CH ₄ +2 O ₂ <-> CO ₂ +2 H ₂ O	-803	Οξείδωση CH ₄
CH ₄ +1/2 O ₂ <-> CO +2 H ₂	-36	Μερική Οξείδωση CH ₄
H ₂ +1/2 O ₂ <-> H ₂ O	-241.8	Οξείδωση H ₂
Άλλες πιθανές αντιδράσεις		
C+1/2O ₂ <->CO	-110.5	Μερική Οξείδωση coke
C+O ₂ <->CO ₂	-393.5	Ολική Οξείδωση coke
CO +1/2 O ₂ <-> CO ₂	-283	Οξείδωση CO
CH ₄ +CO ₂ <->2 CO+2 H ₂	247.4	Reverse dry reforming of
CH ₄ +C <->2 H ₂	74.9	Cracking CH ₄
CO +3H ₂ <-> CH ₄ + H ₂ O	-206.2	Υδρογόνωση CO σε CH ₄
CO +H ₂ <-> C+ H ₂ O	-131.3	Αναγωγή CO
2CO<-> CO ₂ +C	-172.5	Boudouard reaction

2.2 Η αντίδραση υδρογόνωσης CO₂ σε μεθάνιο (Μεθανιοποίηση)

Η υδρογόνωση του CO₂ σε CH₄ αφορά την παρακάτω ισχυρά εξώθερμη αντίδραση:



Επίσης, η υδρογόνωση του CO₂ μπορεί να θεωρηθεί και ως ο συνδυασμός υδρογόνωσης του CO και της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης μονοξειδίου με ατμό (RWGS):



Ο ισχυρά εξώθερμος χαρακτήρας της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂ περιορίζει την θερμοδυναμική απόδοση της αντίδρασης σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μείωση της θερμοκρασίας με αποδεκτή όμως ταχύτητα αντίδρασης ή η αύξηση της πίεσης της ευνοούν την ισορροπία ώστε να επιτευχθεί μετατροπή του CO₂ σε επίπεδα πάνω από 95%, όπως θα δούμε και πιο αναλυτικά παρακάτω.

Σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε σχέση με τον μηχανισμό της αντίδρασης, είναι πιθανόν η υδρογόνωση του CO₂ να προχωρά μέσω της προσρόφησης και της διάσπασής του με επακόλουθη την υδρογόνωση του προσροφημένου CO [\[2.1\]](#), [\[2.2\]](#) και [\[2.3\]](#).

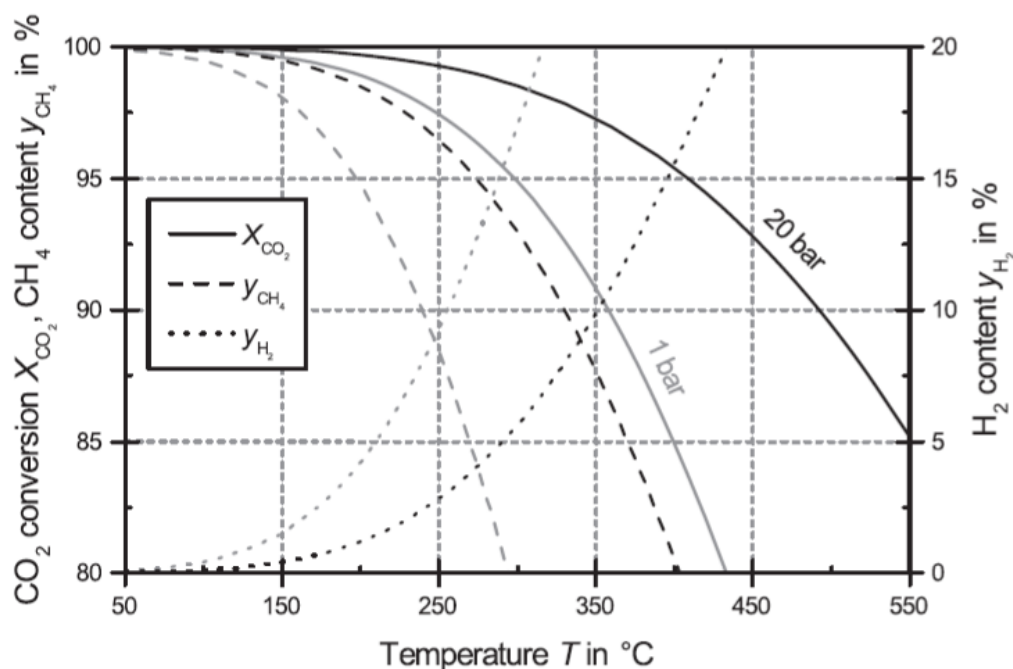
Η προσρόφηση του CO₂ λαμβάνει χώρα κατά προτίμηση στη διεπαφή μετάλλου-φορέα (εάν υπάρχει), ενώ η διάσπαση του λαμβάνει χώρα στην ενεργό επιφάνεια του μετάλλου. Η μετατροπή του CO₂ μπορεί να ενισχυθεί με ένα κατάλληλο υλικό στο φορέα που να ευνοεί την υψηλή επικάλυψη CO₂ (π.χ. Al₂O₃) ή με προωθητές στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία να βελτιώνουν την μετατροπή του CO (π.χ. La, K, Na, V) ενώ μπορεί να μειωθεί από ένα πρόσθετο υλικό που καταστέλλει τη διάσπαση του CO₂ [\[2.4\]](#).

2.2.1 Θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης

Η θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ για παραγωγή μεθανίου, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 2.1 έχει καταλήξει σε συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των συνθηκών λειτουργίας, με κυριότερο την θετική επίδραση των χαμηλών θερμοκρασιών και της αύξησης της πίεσης. Πιο συγκεκριμένα, η μετατροπή του CO_2 φτάνει το 100% σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 150°C ενώ παραμένει πάνω από 95% μέχρι και τους 300°C .

Σε συνδυασμό με την υψηλή πίεση, απαιτείται θερμοκρασία κάτω των 225°C για πίεση 1bar ή 300°C για 20bar για να επιτευχθεί η μετατροπή του CO_2 πάνω από 98% με ταυτόχρονη απόδοση του CH_4 πάνω από 90 - 93% (Διάγρ. 2.1)

[\[2.5\]](#)

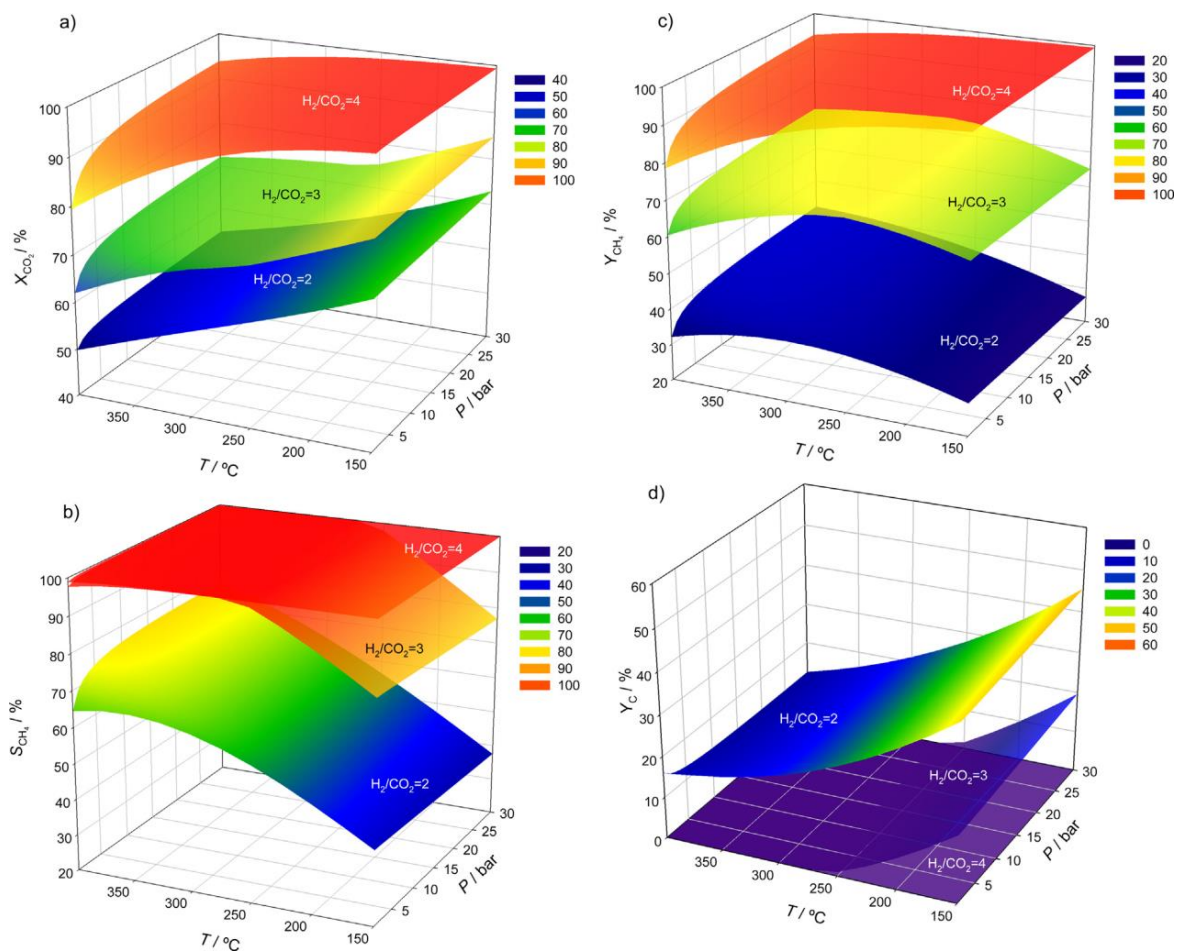


Διάγραμμα 2.1: Μετατροπή ισορροπίας και του περιεχομένου σε H_2 και CH_4 στη μεθανοποίηση του CO_2 σε συνάρτηση πίεσης και θερμοκρασίας (λόγος $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, χωρίς αδρανή αέρια).

2.3 Επίδραση των συνθηκών λειτουργίας

2.3.1 Επίδραση της πίεσης, της θερμοκρασίας και του λόγου H_2/CO_2

Η επίδραση του λόγου H_2/CO_2 στη μετατροπή του CO_2 , στην εκλεκτικότητα προϊόντος και στην καταλυτική απόδοση αποτελεί εξίσου συχνό θέμα μελέτης σχετικά με τις συνθήκες αντίδρασης, συμπληρωματικά της πίεσης και της θερμοκρασίας. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα έρευνας [2.6] των παραγόντων αυτών συνολικά για τη μεθανοποίηση του CO_2 (Διάγρ. 2.2). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για δεδομένη πίεση, η μετατροπή του CO_2 μειώνεται με τη θερμοκρασία αλλά αυξάνει με την αναλογία H_2/CO_2 . Η εκλεκτικότητα του CH_4 αυξάνει τόσο με την θερμοκρασία και την αναλογία H_2/CO_2 , εκτός από περιπτώσεις χαμηλών πιέσεων και για λόγο $H_2/CO_2=2$. Για μία αναλογία $H_2/CO_2=4$, η εκλεκτικότητα είναι σχεδόν πλήρης, εκτός από συνθήκες με χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες όπου σχηματίζεται ένα μικρό κλάσμα μονοξειδίου του άνθρακα, μέσα από την ενδόθερμη αντίδραση αντίστροφης μετατόπισης μονοξειδίου με ατμό. Έτσι, η αναλογία $H_2/CO_2=4$ ευνοεί κατά πολύ την μεθανοποίηση του CO_2 . Αντίθετα όταν χρησιμοποιούνται χαμηλότερες αναλογίες H_2/CO_2 , δηλαδή 2 και 3, μειώνεται η μετατροπή του CO_2 και η τάση αυτή παρατηρείται και για τις δύο αναλογίες κατά μήκος των τιμών θερμοκρασίας και πίεσης. Για την αναλογία 3 και για θερμοκρασίες κάτω των 250 °C, η μετατροπή του CO_2 αρχίζει να αυξάνεται αλλά συνοδεύεται από μείωση της επιλεκτικότητας CH_4 και της απόδοσης.



Διάγραμμα 2.2: Επίδραση του λόγου H_2 / CO_2 , της θερμοκρασίας και της πίεσης στην: α) μετατροπή CO_2 , β) εκλεκτικότητα CH_4 , γ) απόδοση CH_4 και δ) απόδοση C.

2.3.2 Επίδραση του αντιδραστήρα

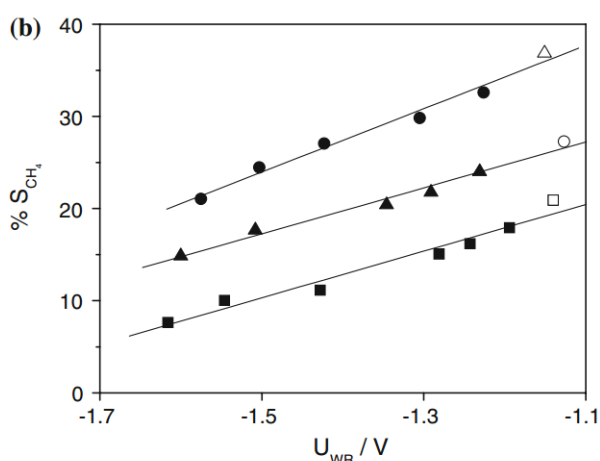
Το μεγαλύτερο μέρος της καταλυτικής μεθανοποίησης του CO_2 πραγματοποιείται σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης και έχει μελετηθεί εκτεταμένα [2.7], [2.8].

Πίνακας 2.2: Τεχνολογίες μεθανοποίησης του CO_2 διαθέσιμες στην αγορά [1.18]

Supplier	Concept	Technology name
Outotec	Staged fixed-bed reactor with intermediate cooling	Outotec methanation
Etogas	Fixed-bed reactor or plate reactor with steam cooling	Etogas methanation
MAN	1 isothermal fixed-bed reactor with molten salt cooling	MAN methanation

Εκτός από αυτή την περίπτωση (fixed bed), η εφαρμογή της ηλεκτροχημείας μπορεί να προσφέρει πολύτιμες οικονομικά αποδοτικές και περιβαλλοντικά φιλικές λύσεις στη βιομηχανική ανάπτυξη με ελάχιστη παραγωγή αποβλήτων και τοξικού υλικού. Τα πλεονεκτήματα των ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι η ευελιξία, η αποδοτικότητα ενέργειας και το κόστος.

Η υδρογόνωση του CO_2 μελετήθηκε σε σχέση με τη χρήση στερεού ηλεκτρολύτη YSZ (Y_2O_3 - stabilized- ZrO_2) και ηλεκτρόδια Rh σε αντιδραστήρα μονού θαλάμου (single chamber reactor) [2.9]. Η παραγωγή CO και CH_4 πραγματοποιήθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών 346°C – 477°C . Ο ρυθμός σχηματισμού CH_4 ενισχύθηκε από την εφαρμογή θετικού δυναμικού (electrophobic behavior) και ο ρυθμός σχηματισμού του CO από την εφαρμογή αρνητικού δυναμικού. Η μέγιστη εκλεκτικότητα προς CH_4 έφτασε το 35% (Διαγρ. 2.3).



Διάγραμμα 2.3: Εκλεκτικότητα προς CH_4 .

Σε άλλη έρευνα εξετάστηκε η υδρογόνωση του CO_2 σε μονολιθικό ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα (MEPR) με 22 λεπτές πλάκες κελιών (κυψελίδων) Rh/YSZ/Pt ή Cu/TiO₂/YSZ/Au σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασίες εύρους 220°C – 380°C [2.10]. Τα κελιά Rh/YSZ/Pt οδήγησαν στην κατάλυση CO και το σχηματισμό CH_4 αλλά η εκλεκτικότητα σε CH_4 ήταν λιγότερο από 5%.

Η εφαρμογή τόσο θετικού και αρνητικού δυναμικού ενίσχυσε σημαντικά το συνολικό ποσοστό υδρογόνωσης, αλλά η εκλεκτικότητα προς CH_4 παρέμεινε κάτω του 12%. Αντιθέτως, τα κελιά $\text{Cu/TiO}_2\text{/YSZ/Au}$ οδήγησαν στην παραγωγή CO , CH_4 και C_2H_4 με εκλεκτικότητα σε CH_4 έως και 80%. Η επιλεκτική αναγωγή του CO_2 σε CH_4 ξεκίνησε στους 220 °C με σχεδόν 100% εκλεκτικότητα σε CH_4 σε ανοικτό κύκλωμα και υπό συνθήκες πόλωσης σε θερμοκρασίες 220°C-380°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν τη δυνατότητα άμεσης μετατροπής του CO_2 σε αντιδραστήρα MEPR μέσω μιας ηλεκτροχημικής προσέγγισης.

2.3.3 Επίδραση μετάλλων και ευγενών μετάλλων στην πορεία της αντίδρασης

Οι καταλύτες μετάλλων έχουν διερευνηθεί εκτεταμένα ως προς την ενεργότητα τους και την εκλεκτικότητα τους στην υδρογόνωση του CO_2 . Η ανασκόπηση παλαιότερων μελετών για καταλύτες μετάλλων έχει εντοπίσει τους σημαντικότερους καταλύτες για τη μεθανοποίηση και έχει οδηγήσει σε μια προτεινόμενη κατάταξη τους, όπως φαίνεται παρακάτω [\[1.18\]](#)

Ενεργότητα: $\text{Ru} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir}$

Εκλεκτικότητα: $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Ru}$

Μεταξύ των μεταλλικών καταλυτών, οι καταλύτες Ni έχουν ευρέως διερευνηθεί για βιομηχανικούς σκοπούς λόγω του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητά τους. Ωστόσο, ένας καταλύτης Ni μπορεί να απενεργοποιείται ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία, λόγω της συσσωμάτωσης των σωματιδίων Ni, του σχηματισμού υπο-καρβονυλίων του νικελίου ή λόγω σχηματισμού αποθέσεων άνθρακα [\[2.11\]](#),[\[2.12\]](#). Για αυτό το λόγο μελετώνται διάφορες στρατηγικές με στόχο να ενισχυθεί η σταθερότητα και η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Ni, δηλαδή χρησιμοποιώντας πρόσθετα υλικά, μεταβάλλοντας τον τύπο του φορέα και μελετώντας τις μεθόδους παρασκευής.

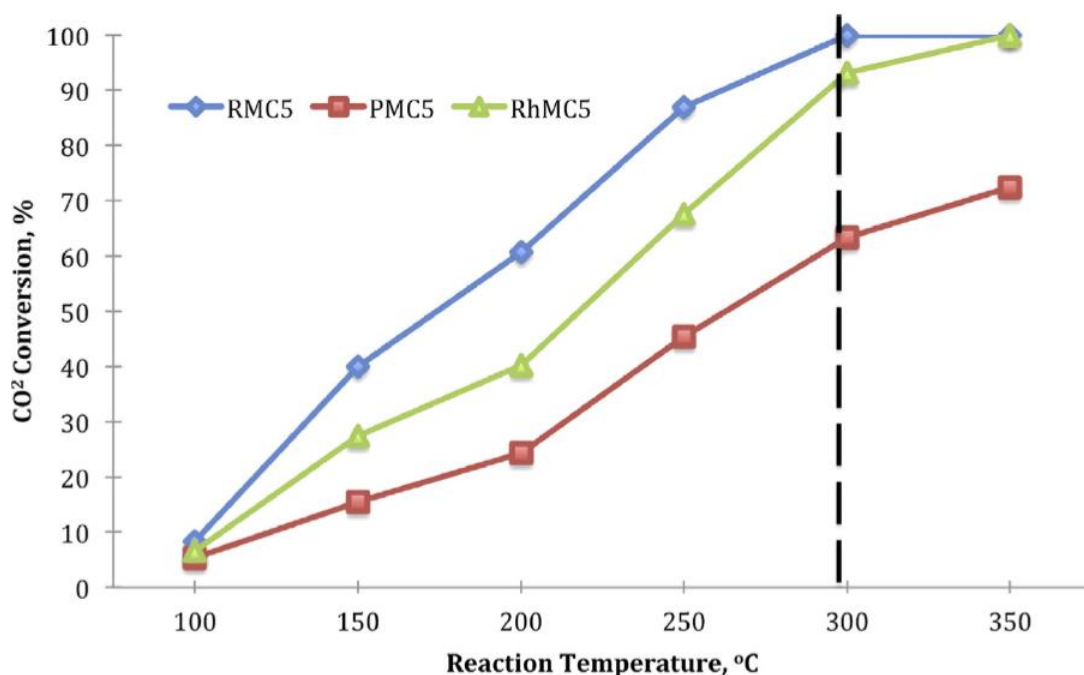
Έχουν μελετηθεί καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (MSN) για την μεθανοποίηση του CO_2 οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο εμποτισμού. Ως αναφορές, λήφθηκαν υπόψη άλλες μορφές φορέων, όπως MCM-41, HY, SiO_2 και $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [\[2.13\]](#). Η ενεργότητα των καταλυτών ακολούθησε την εξής σειρά: $\text{Ni/MSN} > \text{Ni/MCM-41} > \text{Ni/HY} > \text{Ni/SiO}_2 > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η υψηλή ενεργότητα του Ni/MSN οφείλεται στην παρουσία των ενδοπορώδων και μεσοπορώδων σωματιδίων, η οποία οδήγησε στην ευκολότερη πρόσβαση σε μεγάλο μέρος των βασικών θέσεων. Αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Φυσικές ιδιότητες των καταλυτών. 5% κ.β. Ni, a) Από τη μέθοδο BET. b) Ελήφθη από BJH εκρόφιση, ο μέσος όγκος πόρων και η διάμετρος των πόρων. c) Καθορίζεται από XRD (μέθοδος Debye-Scherrer). d) Προσδιορίζεται με χημειορόφηση υδρογόνου. [2.13]

Catalyst	Rate ^a × 10 ⁻² (mol CH ₄ /mol Ni _{total} s)	TOF ^a (s ⁻¹)	^a (%)	Selectivity ^b (%)	
				CH ₄	CO
MSN	–	–	0.4	0	100
Ni/MSN	19.16	1.61	64.1	99.9	0.1
Ni/MCM-41	15.12	1.41	56.5	98.3	1.7
Ni/HY	9.90	1.21	48.5	96.4	3.6
Ni/SiO ₂	7.51	1.06	42.4	96.6	3.4
Ni/γ-Al ₂ O ₃	4.36	0.69	27.6	95.2	4.8

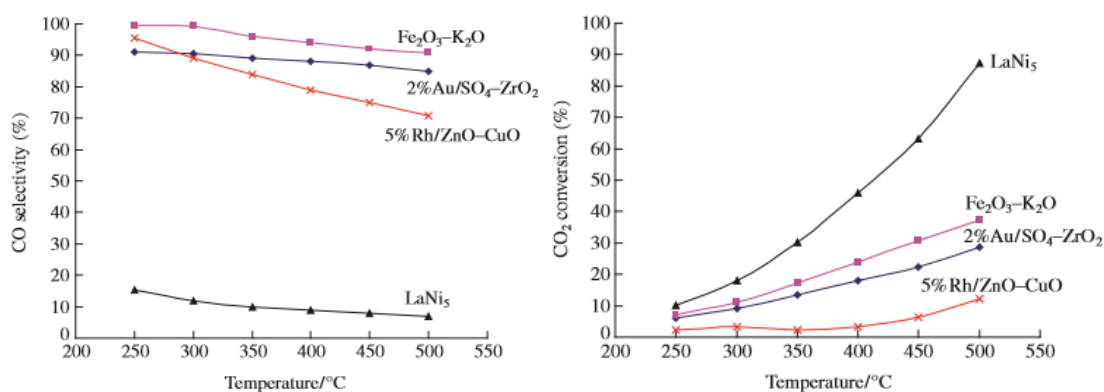
Ο καταλύτης Ru πιστεύεται ότι είναι πιο ενεργός και σταθερός κατά τη μεθανοποίηση του CO₂ από τους καταλύτες Ni. Μια συγκριτική μελέτη σχετικά με την απόδοση τη μεθανοποίησης του CO₂ έχει διεξαχθεί σε εμπορικούς καταλύτες 3%Ru/Al₂O₃ και 20%Ni/Al₂O₃ [2.14]. Τα δεδομένα, όπως αναφέρθηκε από τους ερευνητές, επιβεβαίωσαν ότι η καταλυτική επίδοση του 3%Ru/Al₂O₃ στην αντίδραση ήταν εμφανής. Σε συνθήκες λειτουργίες με θερμοκρασία 300°C, με GHSV από 15000h⁻¹ και σε περίσσεια υδρογόνου, παρουσιάστηκε απόδοση 96% σε μεθάνιο χωρίς συμπαράγωγή CO. Η καταλυτική απόδοση ξεπέρασε το αποτέλεσμα του καταλύτη 20%Ni/ Al₂O₃ όπου επιτεύχθηκε η μέγιστη απόδοση του 80% με κάποια CO συμπαράγωγή στους 400°C. Άλλη έρευνα εξέτασε τη θερμική και κυκλική σταθερότητα του καταλύτη 10%Ru/γ-Al₂O₃ στη μεθανοποίηση του CO₂ [2.15]. Ο καταλύτης ήταν σταθερός χωρίς ένδειξη απενεργοποίησης για ένα συνολικό χρόνο 72 ωρών και μετά από 8 εκκινήσεις/παύσεις του κύκλου λειτουργίας της αντίδρασης, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή σταθερότητα του καταλύτη Ru.

Μελέτες σχετικά με την μεθανοποίηση του CO₂ διεξήχθησαν και σε άλλα ευγενή μέταλλα. Η καταλυτική ενεργότητα της μεθανοποίησης του CO₂ μελετήθηκε σε τριμεταλλικούς καταλύτες M*/Mn/Cu–Al₂O₃ (όπου M αντιστοιχεί σε Pd, Rh και Ru) με προσομοίωση του φυσικού αερίου [2.16]. Η μελέτη έδειξε ότι, η μετατροπή του CO₂ αυξάνεται με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης και ότι τη υψηλότερη μετατροπή CO₂ λήφθηκε από τον καταλύτη Ru/Mn/Cu–Al₂O₃ με μετατροπή CO₂ ίση με 87,0% σε θερμοκρασία 250°C και 100% σε 300°C, ο οποίος αποδείχτηκε και ο πιο ενεργός καταλύτης (Διάγρ. 2.4). Δεύτερος ενεργός καταλύτης για τη μετατροπή CO₂ ήταν ο Rh/Mn/Cu– Al₂O₃ καταλύτης με 93,2% μετατροπή του CO₂ στους 300 °C, ακολουθούμενη από μετατροπή 63,3% για τον καταλύτη Pd/Mn/Cu– Al₂O₃.



Διάγραμμα 2.4: Η μετατροπή του CO₂ με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης.

Οι μελέτες των καταλυτών περιλαμβάνουν και καταλύτες μη ευγενών μετάλλων. Μια συγκριτική μελέτη [2.17] (Διάγραμμα 2.6) πραγματοποιήθηκε για την δραστικότητα και την επιλεκτικότητα των τεσσάρων διαφορετικών τύπων καταλυτών, συμπεριλαμβανομένων Fe₂O₃-K₂O-Al₂O₃, Rh/ ZnO-CuO, LaNi₅ και Au/SO₄-ZrO₂, στην αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας. Μεταξύ των καταλυτών αυτών, ο διμεταλλικός καταλύτης LaNi₅ παρουσιάζει την πιο ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά στην αντίδραση αυτή. Η μετατροπή του CO₂ στους 500°C είναι κοντά στο 90%. Τα κύρια προϊόντα της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτη LaNi₅ ήταν μεθάνιο και νερό, καθώς όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 2.5, εμφάνισε εκλεκτικότητα προς CO κάτω του 15% στο σύνολο. Αντίθετα οι υπόλοιποι καταλύτες παρουσίασαν κυρίως σχηματισμό CO, με τον καταλύτη Fe₂O₃-K₂O-Al₂O₃ να παρουσιάζει την καλύτερη ενεργότητα.

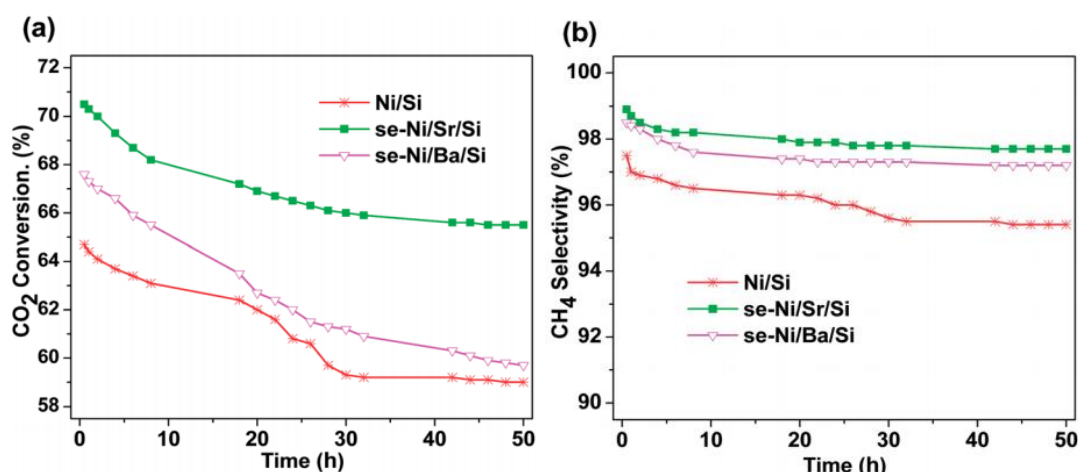


Διάγραμμα 2.5: Η μετατροπή του CO₂ και η εκλεκτικότητα προς CO σε σχέση με την θερμοκρασία.

2.3.4 Επίδραση αλκαλικών γαιών στην πορεία της αντίδρασης

Ο ρόλος των οξειδίων μετάλλων αλκαλικών γαιών MO έχει ερευνηθεί σε μια συγκριτική μελέτη σχετικά με τη μεθανοποίηση του CO₂ [2.18]. Καταλύτες Ni / MO/SiO₂ με διάφορα στοιχεία (Mg, Ca, Sr και Ba) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο διαδοχικού εμποτισμού. Οι καταλυτικές επιδόσεις των μη-τροποποιημένων και των τροποποιημένων καταλυτών Ni /SiO₂ εξετάστηκαν σε θερμοκρασίες από 300 έως 450 C° υπό συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης , δηλαδή space velocity GHSV= 15 000 ml*h⁻¹ *g⁻¹, αναλογία H₂/CO₂ = 4 και πίεση 1 atm. Στις χαμηλές θερμοκρασίες η μετατροπή του CO₂ ήταν χαμηλή αλλά η καταλυτική δραστηριότητα βελτιώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η προσθήκη SrO και BaO βελτίωσε την καταλυτική δραστηριότητα και την επιλεκτικότητα προς CH₄ έναντι του καταλύτη Ni/Si ενώ παρουσιάστηκαν λιγότερα μεταλλικά είδη Ni. Αντίθετα η προσθήκη Mg έδειξε παρεμπόδιση της καταλυτικής διεργασίας ενώ ο καταλύτης Ni/Ca/Si δεν παρουσίασε βελτίωση ούτε με την αύξηση της θερμοκρασίας.

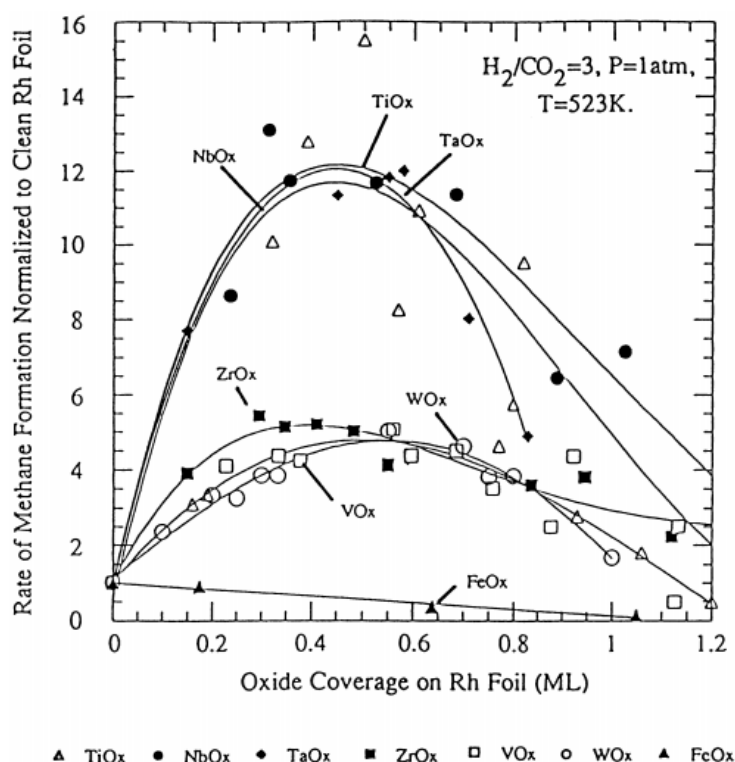
Επιπλέον, η σταθερότητα των καταλυτών εξετάστηκε για τις παραπάνω συνθήκες και για θερμοκρασία 350°C. Η σύγκριση έγινε μεταξύ των καταλυτών Ni/Si, se -Ni/Sr/Si και se-Ni/Ba/Si . Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη SrO και BaO προώθησε τη μετατροπή CO₂ στο 70,5% και 67,6% αντίστοιχα, συγκριτικά με τον μη-τροποποιημένο καταλύτη Ni/SiO₂ που τα αποτελέσματα του ήταν 64,7%. Παράλληλα, οι επιλεκτικότητες προς CH₄ διατηρήθηκαν επάνω από 98% σε αντίθεση με τον καταλύτη Ni/SiO₂ (97.5%). Συνολικά, ο καταλύτης se-Ni/Sr/Si παρουσίασε τις υψηλότερες μετατροπές του CO₂, την υψηλότερη επιλεκτικότητα σε CH₄ και τη σταθερότερη καταλυτική συμπεριφορά καθ' όλη τη διάρκεια (50 h), έναντι των καταλυτών Ni/Si και se -Ni/Ba/Si, γεγονός που τον καθιστά τον πιο αποτελεσματικό.



Διάγραμμα 2.6: Σταθερότητα των καταλυτών για θερμοκρασία 350 C°, GHSV= 15 000 ml*h⁻¹ *g⁻¹, αναλογία H₂/CO₂ = 4 και πίεση 1 atm.

2.3.5 Επίδραση οξειδίων και μικτών οξειδίων στην πορεία της αντίδρασης

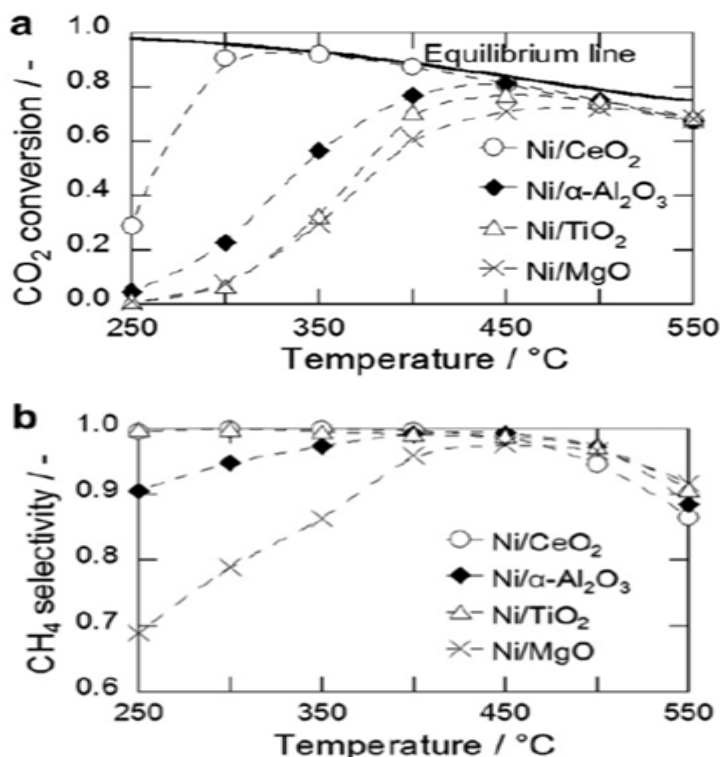
Παλαιότερες μελέτες [2.19] έδειξαν ότι το CO_2 αντιδρά, με την παρουσία ενός οξειδίου ως προωθητή, και παρουσιάζει σημαντική επιτάχυνση του ρυθμού αντίδρασης. Κατά τη μελέτη της επίδρασης οξειδίων στην αντίδραση υδρογόνωσης CO_2 σε μεθάνιο μελετήθηκαν διάφορες ποσότητες οξειδίων σε καταλύτες ροδίου και άλλων μετάλλων. Μελετήθηκαν, επίσης, λεπτά φιλμ διαφόρων οξειδίων σε μεμβράνες ροδίου όπου και εξετάστηκε η εξάρτηση του ρυθμού υδρογόνωσης από την επικάλυψη του καταλύτη από το οξείδιο. Μια δραστική αύξηση του ρυθμού υδρογόνωσης παρατηρήθηκε για μια ορισμένη κατηγορία οξειδίων (TiO_x , TaO_x , NbO_x) σε επικαλύψεις μεταξύ 0.2 και 0.7 σε μονοστοιβάδες (Διαγρ. 2.7). Για άλλα οξείδια όπως ZrO_x , VO_x , WO_x , FeO_x , ο ρυθμός υδρογόνωσης του CO_2 μειώνεται μονοτονικά με την επικάλυψη, όπως θα αναμενόταν από ένα απλό site-blocking μηχανισμό, καθώς και η επιφάνεια του ενεργού ροδίου μειώνεται.



Διάγραμμα 2.7: Επίδραση της επικάλυψης των οξειδίων μετάλλων στην μετατροπή σε μεθάνιο από CO_2 και H_2 σε μεμβράνες Rh.

Σε πρόσφατη μελέτη [2.20], εξετάστηκε η μεθανοποίηση CO_2 σε καταλύτες νικελίου σε φορείς διάφορων οξειδίων (10% κ.β. Ni/CeO_2 , 10% κ.β. $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10% κ.β. Ni/TiO_2 , και 10% κ.β. Ni/MgO) και συγκεκριμένα η επίδραση των υλικών στη μετατροπή του CO_2 και στην εκλεκτικότητα του CH_4 . Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού ενώ ο χαρακτηρισμός τους έγινε με τις μεθόδους BET, XRD, H_2 -TPR και CO_2 -TPD. Στη μελέτη αυτή, σε

εύρος θερμοκρασιών από 250 ως 550 °C, ο καταλύτης Ni/CeO₂ έδειξε υψηλή μετατροπή του CO₂, ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες (300°C) σε σύγκριση με τον Ni/α-Al₂O₃, ενώ ακολουθούν οι καταλύτες Ni/TiO₂ και Ni/MgO οι οποίοι παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Επιπλέον, για τους καταλύτες Ni/CeO₂ και Ni/TiO₂ η εκλεκτικότητα σε CH₄ ήταν πολύ κοντά στο 1, από τις χαμηλές ήδη θερμοκρασίες (Διαγρ. 2.8).

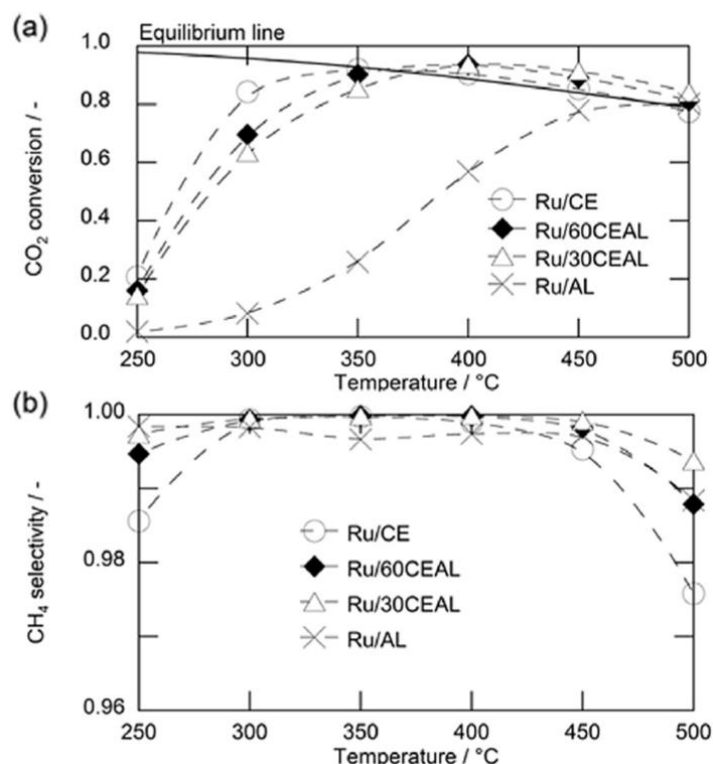


Διάγραμμα 2.8: Επίδραση του φορέα (a) στην μετατροπή του CO₂ και (b) στην επιλεκτικότητα του CH₄ σε καταλύτες Ni/CeO₂, Ni/α-Al₂O₃, Ni/TiO₂, και Ni/MgO. Συνθήκες αντίδρασης: 20 vol% CO₂, 80 vol% H₂, GHSV= 10,000 h⁻¹.

Ο καταλύτης Ni/MgO παρουσίασε την χαμηλότερη επίδοση, το οποίο επαληθεύεται από παλιότερη έρευνα με καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε οξειδία [2.21]. Λαμβάνοντας υπόψη και τις δύο αυτές παραμέτρους, συμπεραίνουμε ότι το οξείδιο του CeO₂ παρουσίασε ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά κατά την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ συγκριτικά με τα υπόλοιπα οξειδία για καταλύτες Ni.

Όπως είδαμε παραπάνω, το γεγονός ότι το CeO₂ παρουσιάζει τόσο καλή καταλυτική συμπεριφορά, οδήγησε σε περαιτέρω μελέτη για την ενίσχυσή του. Η επίδραση μεικτών οξειδίων εξετάστηκε [2.22] και συγκεκριμένα η επίδραση του CeO₂ με διάφορες ποσότητες σε καταλύτες Ru/Al₂O₃. Η σύγκριση αφορούσε τους καταλύτες Ru/Al₂O₃ και Ru/CeO₂ και καταλύτες μεικτών οξειδίων Ru/30%CeO₂/Al₂O₃ και Ru/60%CeO₂/Al₂O₃ (Διαγρ.2.9). Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, η μετατροπή ευνοείται με την προσθήκη CeO₂ ενώ την χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε CH₄ παρουσίασε ο Ru/CeO₂ στους 250°C. Η

σειρά κατάταξης ως προς την απόδοση της αντίδρασης είναι ως εξής: Ru/30% CeO₂ /Al₂O₃ > Ru/60% CeO₂ / Al₂O₃ > Ru/ CeO₂ >> Ru/ Al₂O₃.



Διάγραμμα 2.9: Επίδραση του φορέα (a) στην μετατροπή του CO₂ και (b) στην επιλεκτικότητα του CH₄ σε καταλύτες Ru. Συνθήκες αντίδρασης: 20 vol% CO₂, 80 vol% H₂, GHSV= 10,000 h⁻¹.

2.3.6 Επίδραση ζεόλιθων στην πορεία της αντίδρασης

Αρκετές μελέτες εξετάζουν την επιρροή των ζεόλιθων σε καταλύτες Ni. Καταλύτες Ni και Ce υποστηριγμένοι σε ζεόλιθο HNaUSY ελέγχθηκαν για την υδρογόνωση του CO₂ σε μεθάνιο [2.23]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, όταν παρασκευάζονται με εμποτισμό, οι καταλύτες Ni-ζεολίθου παρουσιάζουν σημαντικά επίπεδα απόδοσης και επιλεκτικότητας για την αντίδραση αυτή λόγω της ευκολότερης μείωσης των ειδών NiO, σε σύγκριση με τα ιονεναλλαγμένα είδη Ni. Στην πραγματικότητα, παρατηρήθηκε ότι όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε Ni επί των καταλυτών, τόσο καλύτερες είναι οι επιδόσεις τους.

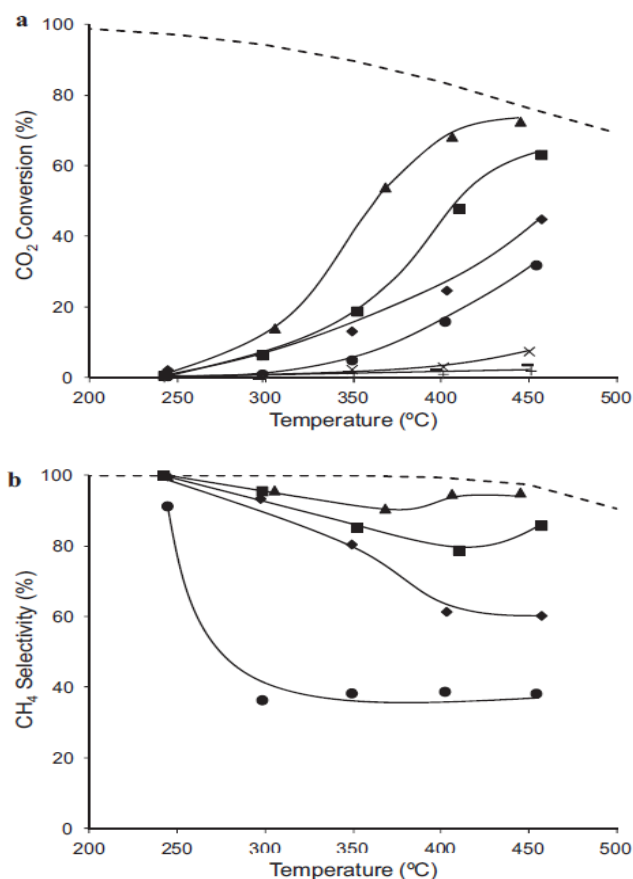


Fig. 6. (a) CO₂ conversion and (b) CH₄ selectivity vs. temperature, at GHSV=43,000 h⁻¹, for the USY (+), 10%NiO+USY (x), 2%NiUSY_{Ex} (-), 2%NiUSY_{Imp} (●), 5%NiUSY_{Imp} (◆), 10%NiUSY_{Imp} (■) and 14%NiUSY_{Imp} (▲) catalysts. Dashed line – thermodynamic equilibrium conversion values.

Διάγραμμα 2.10: Επίδραση (a) στην μετατροπή του CO₂ και (b) στην επιλεκτικότητα του CH₄

Και σε αυτή τη μελέτη αποδεικνύεται πως η προσθήκη Ce είναι υπεύθυνη για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης των καταλυτών και της επιλεκτικότητας τους (Πίνακας 2.4). Η δράση αυτή θα μπορούσε να να αποδοθεί στην παρουσία του CeO₂ που προάγει τη μετατροπή του CO₂ σε CO. Ως εκ τούτου, οι τελικές ιδιότητες του καταλύτη προκύπτουν από τη διεπαφή μεταξύ των ενεργών θέσεων μετάλλου και του προωθητή. Επίσης, όλοι οι καταλύτες παρουσίασαν μια καλή σταθερότητα, όταν υποβλήθηκαν σε 10 ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασία 400°C, χωρίς να παρατηρείται συσσωμάτωση.

Πίνακας 2.4: Επίδραση της προσθήκης Ce επί της μετατροπής του CO₂ και της εκλεκτικότητας CH₄, στους 400 °C και GHSV = 43.000 h⁻¹.

Sample	CO ₂ conversion (%)	CH ₄ selectivity (%)
5%NiUSY _{Imp}	24.7	61.4
4%Ni3%CeUSY _{Imp}	37.7	72.1
4%Ni7%CeUSY _{Imp}	44.3	75.5
5%Ni15%CeUSY _{Imp}	55.0	86.2
10%NiUSY _{Imp}	47.9	78.8
8%Ni7%CeUSY _{Imp}	51.7	85.6
14%NiUSY _{Imp}	65.5	94.2
14%Ni7%CeUSY _{Imp}	68.3	95.1

Η μελέτη αυτή δείχνει ότι ζεόλιθοι νικελίου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην προώθηση της αντίδρασης υδρογόνωσης CO₂ σε μεθάνιο, καθώς οι μετατροπές και εκλεκτικότητες που λαμβάνονται είναι σε πολύ καλά επίπεδα σε σύγκριση με άλλους καταλύτες μεθανοποίησης CO₂ που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, οι οποίοι είναι καλύτεροι αλλά χρησιμοποιούν δυνητικά πιο ακριβά υλικά (Πίνακας 2.5).

Πίνακας 2.5: Σύγκριση αποτελεσμάτων για καταλύτες ζεόλιθων βάση βιβλιογραφίας [2.24 - 2.30].

Catalyst	PCO ₂	T (°C)	H ₂ : CO ₂	CO ₂ conversion (%)	CH ₄ selectivity (%)	CH ₄ yield (%)	References
Ce0.95Ru0.05O ₂	0.13	450	4	55	99	55	Sharma S. et al., (2011) [2.24]
3%Ni-MCM-41	0.28	400	2.6	17	96	16	Du G. et al., (2007) [2.25]
12%Ni/ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	0.22	360	3.5	73	97	71	Cai M. et al., (2011) [2.26]
5%Ni/La ₂ O ₃ CO ₃	0.20	300	4	40	89	36	Gao J et al., (2009) [3.27]
15%Ni/RHA-Al ₂ O ₃	0.20	500	4	64	91	58	Chang F. et al., (2003) [2.28]
5%Ni-Ce0.5 Zr0.5 O ₂	0.16	400	4	80	99	79	Ocampo F. et al., (2011) [2.29]
10%Ni-Ce0.72Zr0.28O ₂	0.16	400	4	85	99	84	Ocampo F. et al., (2009) [2.30]
14%NiUSY _{Imp}	0.16	400	4	65.5	94.2	61.7	Graca I. et al., (2014) [2.23]

14%Ni7%CeUSYI mp	0.16	400	4	68.3	95.1	65
14%Ni7%CeUSYI mp	0.16	400	4	74.8	98.5	73.7
14%Ni7%CeUSYI mp	0.16	400	4	77.1	99.1	76.4

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, μπορούμε να οδηγηθούμε σε συμπεράσματα σχετικά με την προώθηση της αντίδρασης με τη χρήση ζεόλιθων, βάση της απόδοσης καταλυτών Ni υποστηριγμένων σε ζεόλιθους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (360°C), ο καταλύτης 12%Ni/ZrO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση σχετικά με την μετατροπή CO₂ και την εκλεκτικότητα προς CH₄ ενώ σε υψηλότερη θερμοκρασία, ακόμα καλύτερη απόδοση παρουσιάζουν οι καταλύτες 5%Ni-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ και 10%Ni-Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂, με την επιλεκτικότητα προς μεθάνιο να φτάνει το 99% και στις δύο περιπτώσεις. Γίνεται εμφανές λοιπόν, και από τον παραπάνω πίνακα, ότι η προσθήκη Ce ενισχύει την απόδοση της αντίδρασης και έτσι επιβεβαιώνονται και τα συμπεράσματα της προηγούμενης έρευνας.

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Παρασκευή καταλυτών

3.1.1 Διαδικασία παρασκευής μικτών οξειδίων Al, AlCe & AlCeZr με την μέθοδο της συγκαταβύθισης

Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν είναι οι εξής:

Καταλύτες Ιριδίου

- Καταλύτης Ir/ Al₂O₃ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Ir / 80% wt γ-Al₂O₃
- Καταλύτης Ir/ ACZ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Ir/ 80% wt γ-Al₂O₃ - 10wt%CeO₂-10wt%ZrO₂
- Καταλύτης Ir/ CZ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Ir/ 50%CeO₂ - 50%Zr O₂

Οι καταλύτες Ιριδίου μετρήθηκαν στη συνέχεια με τη μέθοδο ICP και οι πραγματικές περιεκτικότητες σε Ιρίδιο είναι: 0,7%Ir/ Al₂O₃, 0,4%Ir/ ACZ, 0,6%Ir/ CZ.

Καταλύτες Ροδίου

- Καταλύτης Rh/ Al₂O₃ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Rh / 80% wt γ-Al₂O₃
- Καταλύτης Rh/ ACZ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Rh / 80 wt% γ-Al₂O₃ - 10wt%CeO₂-10wt%ZrO₂
- Καταλύτης Rh/ CZ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Rh / 50%CeO₂ - 50%Zr O₂

Καταλύτες Ρουθηνίου

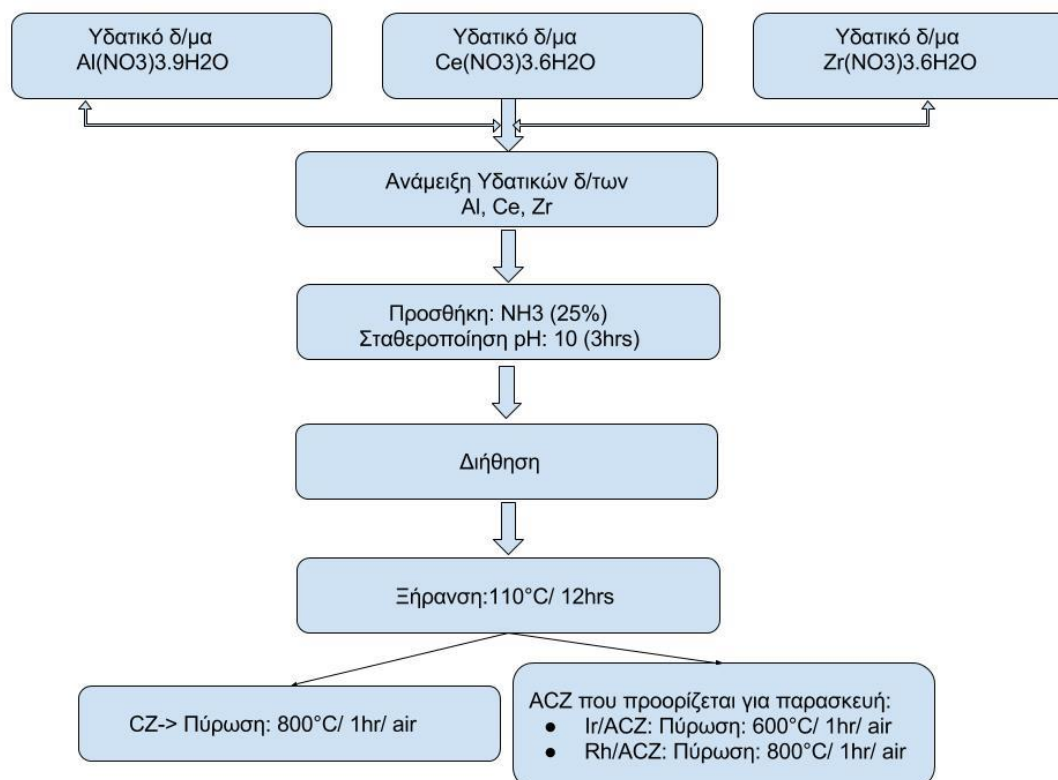
- Καταλύτης Ru/ Al₂O₃ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Ru / 80% wt γ-Al₂O₃
- Καταλύτης Ru/ ACZ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Ru / 80 wt% γ-Al₂O₃ - 10wt%CeO₂-10wt%ZrO₂
- Καταλύτης Ru/ CZ με αναλυτικό τύπο: 1 wt% Ru / 50%CeO₂ - 50%Zr O₂

Τα μικτά οξείδια παρασκευάζονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης. Για την παρασκευή μικτών οξειδίων αλουμίνας χρησιμοποιούνται τρία υδατικά διαλύματα πρόδρομων ενώσεων, του Al (Al(NO₃)₃·9H₂O), του Ce (Ce(NO₃)₃·6H₂O) και του Zr (Zr(NO₃)₃·6H₂O) στην περίπτωση του μικτού οξειδίου AlCeZr:

Για τη παρασκευή των μικτών οξειδίων, αρχικά, υπολογίζονται οι ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων Ce και Zr που απαιτούνται με βάση τις επιθυμητές περιεκτικότητες του τελικού δείγματος (80 wt% γ-Al₂O₃ - 10wt%CeO₂-10wt%ZrO₂, 50wt % CeO₂ - 50wt% ZrO₂). Κάθε πρόδρομη ένωση (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Zr(NO₃)₃·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O) διαλύεται χωριστά σε δις

απεσταγμένο νερό έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα ~0.5 M και εν συνέχεια αναμιγνύονται όλα τα διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων. Ακολουθεί προσθήκη διαλύματος NH_3 (~25%) ή NH_4OH (13.4 M) υπό ανάδευση με σχετικά γρήγορο ρυθμό ούτως ώστε το pH να φτάσει γρήγορα στο ~9-10 (για 130 ml διαλύματος απαιτούνται περίπου 50 ml NH_3). Κατόπιν το pH παρακολουθείται και διατηρείται στο 10 προσθέτοντας NH_3 . Αφού σταθεροποιηθεί στο 10 παραμένει υπό ανάδευση για περίπου 3 hr. Στην συνέχεια ακολουθεί φιλτράρισμα του πηκτώματος μέσω φίλτρων διήθησης και κατόπιν πραγματοποιείται ξήρανση στους 110°C για 12 h. Για τον φορέα CZ η πύρωση πραγματοποιήθηκε σε φούρνο υπό αέρα στους 800°C για μία ώρα. Για τον φορέα ACZ που χρησιμοποιήθηκε για τον καταλύτη Ir/ACZ η πύρωση πραγματοποιήθηκε, επίσης, σε φούρνο υπό αέρα στους 600°C , ενώ για τον ACZ που χρησιμοποιήθηκε στους καταλύτες Ροδίου στους 800°C για μία ώρα.

Τα στάδια παρασκευής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1



Σχήμα 3.1: Στάδια παρασκευής δομικά τροποποιημένων καταλυτών με τη μέθοδο της συγκαταβίθωσης.

3.1.2 Διαδικασία παρασκευής καταλυτών με την προσθήκη μετάλλων Ir, Ru & Rh σε μεικτά οξείδια με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation method)

Η προσθήκη του μετάλλου (της ενεργούς φάσης) πραγματοποιείται με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στη μέθοδο του υγρού εμποτισμού πραγματοποιείται εμβάπτιση του φορέα- υπόστρωμα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. [\[3.0\]](#).

Για το Ιρίδιο:

Η πρόδρομη ένωση του ιριδίου $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε νερό δισαππεσταγμένο σε ποτήρι ζέσεως όπου επικρατούν συνθήκες συνεχούς ανάδευσης (μαγνητική ανάδευση). Από το αρχικό διάλυμα παρασκευάζεται νέο διάλυμα με συγκέντρωση 2mg Ir/ml διαλυμένο σε νερό.

Για το Ρουθένιο:

Η πρόδρομη ένωση του ρουθενίου $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ διαλύεται σε νερό δισαππεσταγμένο σε ποτήρι ζέσεως όπου επικρατούν συνθήκες συνεχούς ανάδευσης (μαγνητική ανάδευση). Από το αρχικό διάλυμα παρασκευάζεται νέο διάλυμα με συγκέντρωση 2mg Ir/ml διαλυμένο σε νερό.

Για το Ρόδιο:

Αρχικά, το ρόδιο βρίσκεται σε μορφή διαλύματος 10%w/v σε 20-25%wt HNO_3 . Από το αρχικό διάλυμα παρασκευάζεται νέο διάλυμα με συγκέντρωση 2mg Rh/ml διαλυμένο σε νερό . Από το νέο διάλυμα υπολογίζονται οι απαιτούμενες ποσότητες Rh για τους καταλύτες για φόρτιση 1%.

Στη συνέχεια και για τα **τρία μέταλλα**:

Οι φορείς που χρησιμοποιούνται προστίθενται στη συνέχεια αργά ώστε να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός, και αναδεύονται υπό σταθερή θερμοκρασία περίπου στους 80° C μέχρις ότου εξατμιστεί το δισαππεσταγμένο νερό. Έπειτα, το ίζημα απομακρύνεται από τη συσκευή ανάδευσης όταν έχει ακόμα ημίρρευστη μορφή, και ξηραίνεται σε συνθήκες που αναφέρονται παρακάτω: [\[3.01\]](#)

- Ξήρανση στους 110°C για 12 ώρες

Στη συνέχεια:

Για τους καταλύτες Ροδίου:

- Πύρωση:

Rh/Al₂O₃: 400°C για 1 ώρα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα

Rh/ACZ : 450°C για 1 ώρα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα

Rh/CZ: 450°C για 1 ώρα σε οξειδωτική ατμόσφαιρα

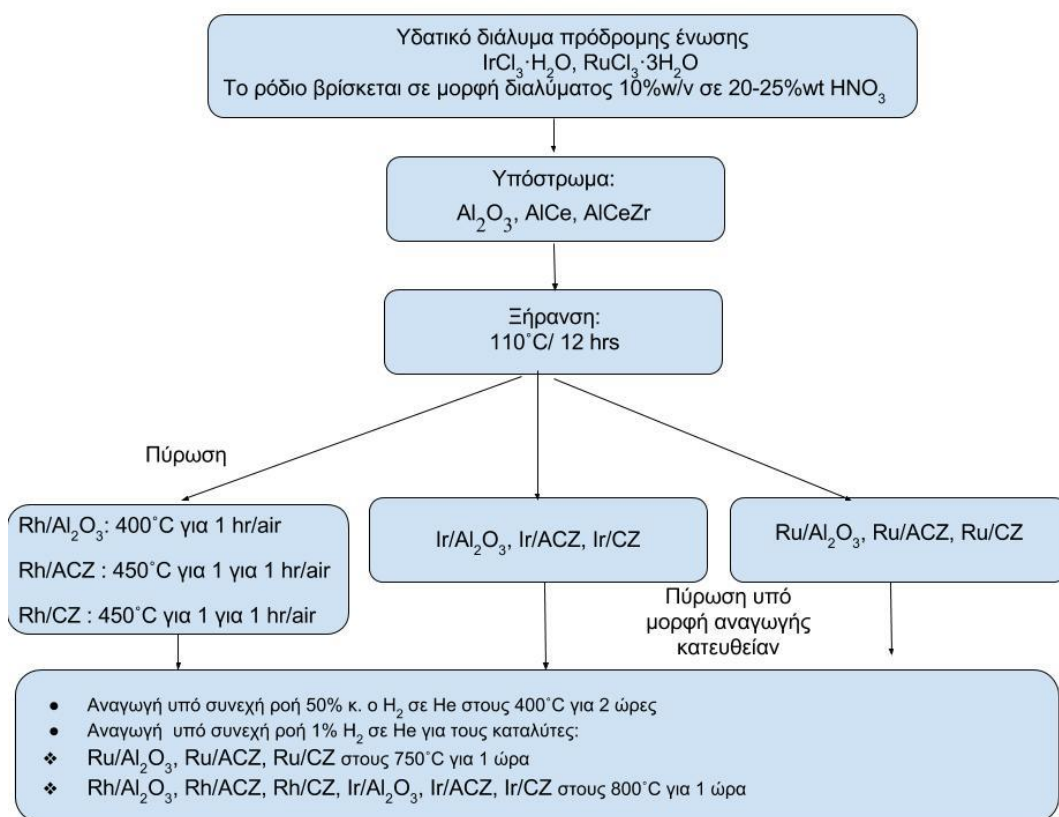
- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% κ. ο H₂ σε He στους 400°C για 2 ώρες
- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 1% H₂ σε He στους 800°C για 1 ώρα

Για τους καταλύτες Ιριδίου:

- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% κ. ο H₂ σε He στους 400°C για 2 ώρες
- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 1% H₂ σε He στους 800°C για 1 ώρα

Για τους καταλύτες Ρουθενίου:

- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 50% κ. ο H₂ σε He στους 400°C για 2 ώρες
- Αναγωγή υπό συνεχή ροή 1% H₂ σε He στους 750°C για 1 ώρα



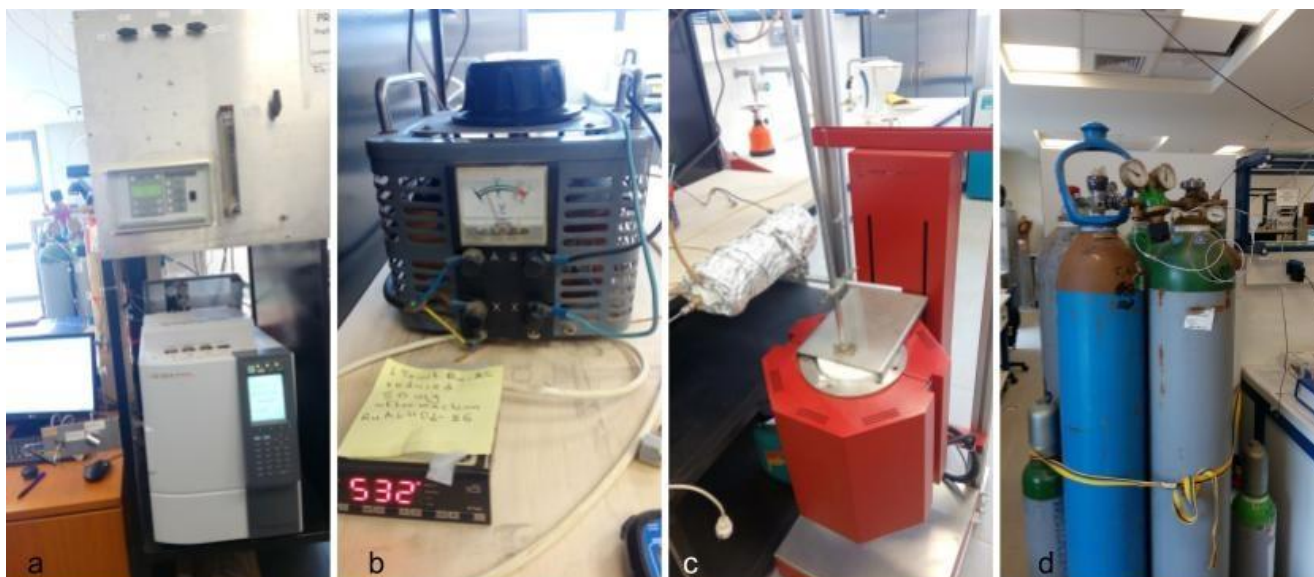
Σχήμα 3.2: Στάδια προσθήκης ενεργούς φάσεως στους φορείς.

3.2 Πειραματικές διατάξεις

3.2.1 Αέριος φασματογράφος

Για τη διευθέτηση των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής μηχανήματα.

- Αέριος χρωματογράφος (Shimadzu GC-2014) a
- Η/Υ με κατάλληλο λογισμικό a
- Θερμόμετρο b
- Φούρνος με αντιδραστήρα c
- Φιάλες αερίων τροφοδοσίας d
- Σωλήνας από χαλαζία



Εικόνα 3.1: a) Αέριος χρωματογράφος συνδεδεμένος με Η/Υ και σύστημα τροφοδοσίας, b)Θερμόμετρο, c) φούρνος με αντιδραστήρα, d) Φιάλες αερίων τροφοδοσίας.

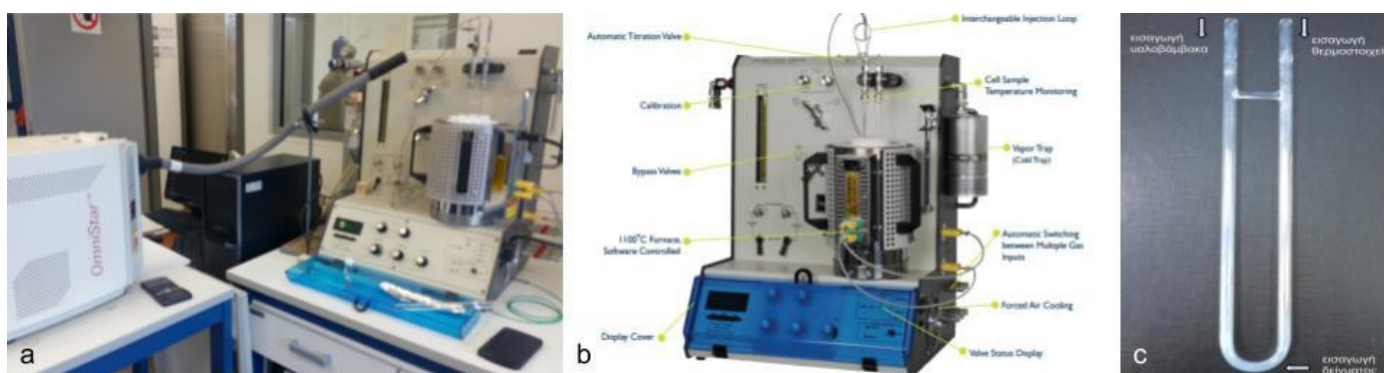
3.2.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών

3.2.2.1 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο– (H_2 -TPR) και Hydrogen Chemisorption (H_2 -Titrations)

Πραγματοποιήθηκαν σε όλους τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν μελέτες θερμο-προγραμματιζόμενης αναγωγής (H_2 -TPR) για προσδιορισμό της ολικής χωρητικότητας ευμετάβλητου οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity: OSC), καθώς και μελέτες εκλεκτικής χημειορρόφησης (H_2 titration) για τον υπολογισμό της μέσης διαμέτρου των σφαιρικών σωματιδίων και τη διασπορά του μετάλλου στο φορέα.

Για τα πειράματα χαρακτηρισμού H_2 -TPR και Hydrogen Titrations χρησιμοποιήθηκε συσκευή θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης-αντίδρασης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD συνδεδεμένος με φασματογράφο Quadstar, η οποία φαίνεται στην **Εικόνα 3.3^{a,b}**. Η συσκευή περιλαμβάνει σύστημα ροής αερίων, αντιδραστήρα, ηλεκτρικό φούρνο με δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας και σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα εισαγωγής και ροής αερίων αποτελείται από βρόγχους εισαγωγής, είσοδο αερίου βαθμονόμησης, βαλβίδες αερίων, βαλβίδες φέρον αερίου, βαλβίδες αερίου βαθμονόμησης / τιτλοδότησης, για να ελέγχεται η ροή και η εισαγωγή των αερίων. Ο αντιδραστήρας είναι ένας σωλήνα τύπου U από χαλαζία (OD=6 mm). Για τα πειράματα, το δείγμα τοποθετείται στην καμπή του σωλήνα και τοποθετείται στον ηλεκτρικό φούρνο της συσκευής θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.3^c**. Από τη μία μεριά του σωλήνα εισάγεται θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του καταλύτη και από την άλλη εισάγεται υαλοβάμβακας για να αποφευχθεί η αναρρόφηση του δείγματος. Ο φούρνος έχει τη δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας.

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα από φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη καταγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 3.2: a, b, c) Συσκευή θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης- αντίδρασης (Quantachrome/ChemBet Pulsar TPR/TPD).

3.2.2.2 Μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας υποστηριγμένων καταλυτών Ru,Rh,Ir - BET Analysis

Για τα δείγματα που μελετήθηκαν, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για την μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Για τον υπολογισμό του συνολικού όγκου πόρων προσδιορίστηκε η επιφάνεια BET (SBET) των καταλυτικών δειγμάτων, σύμφωνα με τη μέθοδο Brunauer Emmett-Teller-(BET) στη σχετική πίεση σε εύρος 0,05-0,30.

Η συσκευή ροής που χρησιμοποιήθηκε είναι η 2200e Nova (Quantachrome)



Εικόνα 3.3: 2200e Nova (Quantachrome).

3.3 Χαρακτηρισμός καταλυτών

3.3.1 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο –(H₂-TPR)

Η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αναγωγικής συμπεριφοράς του καταλύτη. Κατά τη θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο, ο καταλύτης, αφού έχει προ-οξειδωθεί, θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό, υπό ροή υδρογόνου.

Το εμβαδόν της καμπύλης TPR (μεταβολή της συγκέντρωσης H₂ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας αναγωγής) αντιπροσωπεύει την ολική ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώνεται για την αναγωγή του καταλύτη. Η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή πραγματοποιήθηκε σε συσκευή, η αναλυτική περιγραφή της οποίας παρατέθηκε στο υποκεφάλαιο 3.2.2.1 του παρόντος κεφαλαίου.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) είναι η εξής:

Για τα δείγματα με Rh σε οξείδια χρησιμοποιήθηκαν 150 mg δειγμάτων καταλυτών, προξειδωμένων στους 700 °C για 1 h, οι οποίοι τοποθετούνται στον αντιδραστήρα όπου αρχικά περνάει ήλιο για να επέλθει ισορροπία στο μηχάνημα. Κατόπιν, η τροφοδοσία αλλάζει σε H₂ (με ροή F_{H₂}≈15-16 cc/min) και ξεκινάει η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή του καταλύτη. Η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά ($\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μέχρι τους 850°C, ενώ, ταυτόχρονα, καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού αερίου και των προϊόντων της αντίδρασης.

Για τα δείγματα με Ir, Ru σε οξείδια χρησιμοποιήθηκαν 150 mg δειγμάτων καταλυτών, προξειδωμένων στους 400 °C για 4 h, οι οποίοι τοποθετούνται στον αντιδραστήρα όπου αρχικά περνάει ήλιο για να επέλθει ισορροπία στο μηχάνημα. Κατόπιν, η τροφοδοσία αλλάζει σε H₂ (με ροή F_{H₂}≈15-16 cc/min) και ξεκινάει η θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή του καταλύτη. Η θερμοκρασία αυξάνεται γραμμικά ($\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μέχρι τους 850°C, ενώ, ταυτόχρονα, καταγράφονται συνεχώς οι συγκεντρώσεις του αναγωγικού αερίου και των προϊόντων της αντίδρασης.

Από το διάγραμμα H_2 consumption-time, και συγκεκριμένα από την ολοκλήρωση της καμπύλης H_2 βρίσκουμε με την εξής σχέση:

$$AEREA\left(\frac{ppm}{min}\right) * F_{tot}\left(\frac{cm^3}{min}\right) * \frac{1}{1000000ppm} * \frac{1}{w * 22400 \frac{cm^3}{mol}} = \dots \frac{mol H_2}{gr catalyst}$$

Όπου:

F_{tot} =ροή υδρογόνου ($\frac{cm^3}{min}$)

W =βάρος δείγματος (gr)

$AEREA$ =εμβαδόν της καμπύλης H_2 ($\frac{ppm}{min}$)

3.3.2 Μέθοδος εκλεκτικής χημειορόφησης- Hydrogen Chemisorption (H₂-Titrations)

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων H₂ titration είναι η εξής [\[3.1\]](#) :

Για τα δείγματα με Ir και Rh σε οξείδια, 150 mg δειγμάτων καταλύτη τοποθετούνται στον αντιδραστήρα όπου αρχικά περνάει άζωτο για να επέλθει ισορροπία στο μηχάνημα. Τα δείγματα ως προεπεξεργασία διαπεράστηκαν αρχικά με 5% H₂ για 1hr στους 400°C και στη συνέχεια με N₂ στους 400 °C για 30min. Κατόπιν, πραγματοποιούνται στιγμιαίες ενέσεις υδρογόνου (H₂ pulses) στο δείγμα. Ο όγκος του H₂ της ένεσης είναι 280μL, περνάει με ροή FH₂≈15-16 cc/min και η ένεση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (22-25°C).

Από το μηχάνημα υπολογίζουμε τα εμβαδά των κορυφών που προκύπτουν από τις ενέσεις υδρογόνου και με τη βοήθεια του προγράμματος excel θέλουμε να υπολογίσουμε το συνολικό ροφημένο H₂ ανά gr καταλύτη, σύμφωνα με τη παρακάτω διαδικασία:

Όγκος H₂ στην αέρια φάση (gas phase) σε κάθε κορυφή, που προκύπτει από την ένεση υδρογόνου:

$$V_{H_2 \text{ 1,2..}} \text{ (cc)} = \frac{280\mu\text{g} * 0.001 \frac{\text{ml}}{\mu\text{g}} * (\text{εμβαδόν κάθε κορυφής}) * \frac{H_2 \text{ concentration}}{100}}{(\text{εμβαδόν μέγιστης κορυφής})}$$

Όγκος H₂ στο που ροφήθηκε στο gas phase σε κάθε κορυφή:

$$V_{ads \text{ 1,2..}} \text{ (cc)} = 280\mu\text{g} * 0.001 \frac{\text{ml}}{\mu\text{g}} * \frac{H_2 \text{ concentration}}{100} - V_{H_2} \text{ (cc)}$$

Ροφημένο H₂ ανά gr καταλύτη:

$$X_{1,2,..} = \frac{V_{ads \text{ 1,2..}} \text{ (cc)}}{\text{catalyst mass (gr)}}$$

Συνολικό ροφημένο H₂ ανά gr καταλύτη

X_{total}=x₁+x₂+...x_n (ή αλλιώς V_m, όπως θα αναφερθεί στις παρακάτω σχέσεις)

Προσδιορισμός εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας

Η γνώση της ποσότητας του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη, επιτρέπει τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας, με χρήση της εξίσωσης:

$$S_{SP} = \frac{V_m}{V_{mol,STP}} * N_{AV} * F_s * S_t * 10^{-20}$$

Όπου:

S_{sp} : η ειδική επιφάνεια του μετάλλου (m^2/g_{cat})

V_m : ο όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη (cm^3 , STP)

N_{AV} : ο αριθμός Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol)

F_s : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ρόφησης (άτομα μετάλλου ανά ροφημένο μόριο αερίου)

S_t : η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα άτομο μετάλλου ($\text{\AA}^2/\text{άτομο μετάλλου}$)

$V_{mol,STP}$: ο μοριακός όγκος του αερίου σε STP ($22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

10^{-20} : συντελεστής μετατροπής μονάδων $\frac{m^2}{\text{\AA}^2}$

Στη συνέχεια για να βρούμε την μέση διάμετρο των κρυσταλλιτών του μετάλλου, υπολογίζουμε αρχικά την εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια με τον παρακάτω τύπο:

$$S_{met} = \frac{S_{SP}}{metal\ loading / 100}$$

Όπου:

Metal loading: η περιεκτικότητα σε μέταλλο (%)

S_{met} : η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια (m^2/g_{met})

Οπότε στη συνέχεια υπολογίζουμε και την μέση διάμετρο των σφαιρικών σωματιδίων, με τον εξής τύπο:

$$d_{met} = \frac{6}{S_{met} * \rho_{met}}$$

Όπου:

S_{met} : η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια (m^2/g_{met})

d : η μέση διάμετρος των σφαιρικών σωματιδίων (nm)

ρ : η πυκνότητα του μέταλλου (g/cm^3)

10^3 : συντελεστής μετατροπής μονάδων $\frac{m^2 * nm}{cm^3}$

Η διασπορά του μετάλλου στο φορέα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$D = \frac{\text{surface atoms}}{\text{total atoms}} = \frac{S_{met} * AB}{S_t * N_{AV} * 10^{-20}} =$$

$$= \frac{\frac{V_m}{V_{mol,STP}} * N_{AV} * F_S * S_t * 10^{-20}}{\frac{\text{metal loading}}{100}} * AB}{N_{AV} * S_t * 10^{-20}} * (100\%) =$$

$$= \frac{V_m}{V_{mol,STP} * \frac{\text{metal loading}}{100}} * AB * F_S * (100\%)$$

.

3.3.3 BET analysis

Για τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για την μελέτη των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων [3.1].

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους $-196^\circ C$, με τη χρήση της συσκευής ροής 2200e Nova (Quantachrome), έγινε για τον προσδιορισμό της επιφάνειας BET (SBET) των καταλυτικών δειγμάτων, σύμφωνα με τη μέθοδο Brunauer Emmett-Teller-(BET) στη σχετική πίεση σε εύρος 0,05-0,30. Αέριο άζωτο εισέρχεται στο εσωτερικό τους με ελεγχόμενη ροή και ροφάται στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη, προκαλώντας μια διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο κυψελίδων. Οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης συναρτήσει του όγκου του αερίου που ροφάται καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας. Ο υπολογισμός του συνολικού όγκου πόρων έγινε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση. Πριν από τις μετρήσεις τα δείγματα απαερώθηκαν (degassing) στους $350^\circ C$ επί 15 ώρες υπό κενό.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με χρήση της εξίσωσης των τελείων αερίων και ενός διορθωτικού παράγοντα, λόγω απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας, P , του N_2 , οι αντίστοιχες τιμές των όγκων, V , του ροφημένου N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T, όπου:

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m * C)} + \frac{(C - 1)}{(V_m * C * P_0)}$$

Όπου:

P : η πίεση ισορροπίας του N_2

P_0 : η πίεση κορεσμού του N_2 στη θερμοκρασία του πειράματος

V : ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P

V_m : ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και

Q : σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης Q_1 και Q_2 του αερίου ($C = \exp(Q_1 - Q_2)/RT$)

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του $P/(V^*(P_0-P))$ συναρτήσει του P_0/P παρέχει μια ευθεία με αποτέμνουσα $A = 1/V_m \cdot C$ και κλίση $B = (C-1)/V_m \cdot C$. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m :

$$V_m = \frac{1}{A+B} \quad [\text{cm}^3/\text{g}]$$

και τέλος, υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4,36 \cdot 10^4 \cdot V_m \quad [\text{cm}^2/\text{g}]$$

3.4 Πειραματική διαδικασία καταλυτικής ενεργότητας

Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά τοποθετείται ποσότητα, του εκάστοτε καταλυτικού υλικού που δοκιμάζεται ίση με 0,05 gr, στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ανοίγεται ο χρωματογράφος και πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας των στηλών στους 140°C για 1 ώρα, προκειμένου να καθарίσουν οι στήλες από τυχόν υπολείμματα. Έπειτα η θερμοκρασία των στηλών επαναφέρεται στην τυπική της τιμή (50°C).

Αρχικά, διοχετεύεται αέριο μίγμα από φιάλες CO_2 , H_2 , Ar καθαρότητας 100% (σε αναλογία τροφοδοσίας: $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, και συγκεκριμένα 20% H_2 , 5% CO_2 και το υπόλοιπο αργό (Ar), πίεση $p=1\text{atm}$ και συνολικής ροής $50\text{cm}^3/\text{min}$ και $100\text{cm}^3/\text{min}$ (ανάλογα το πείραμα)), εντός του αντιδραστήρα, ελέγχεται αν είναι σωστή η συγκέντρωση του αντιδρώντος μίγματος με λήψη χρωματογραφήματος εκτός αντιδραστήρα (By Pass).

Έπειτα, το μίγμα περνά πάλι εντός του αντιδραστήρα και σταδιακά αυξάνεται η θερμοκρασία του φούρνου του αντιδραστήρα, μέχρι περίπου τους 600°C, με λήψη χρωματογραφήματων ανά 30 °C.

Το χρωματογράφημα είναι η παρακάτω διαδικασία: Πραγματοποιείται ένεση υδρογόνου στον καταλύτη, μετράμε την ακριβή ροή του αερίου και το πρόγραμμα στον υπολογιστή μας δίνει τα αποτελέσματα εξόδου σε μερική πίεση των αερίων CO_2 , H_2 , CO και CH_4 .

3.5 Πειραματική διαδικασία καταλυτικής σταθερότητας

Κατά τη διάρκεια όλων των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά τοποθετείται ποσότητα, του εκάστοτε καταλυτικού υλικού που δοκιμάζεται 0,05gr, στον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ανοίγεται ο χρωματογράφος και πραγματοποιείται αύξηση της θερμοκρασίας των στηλών στους 140°C για 1 ώρα, προκειμένου να καθarisουν οι στήλες από τυχόν υπολείμματα. Έπειτα η θερμοκρασία των στηλών επαναφέρεται στην τυπική της τιμή (50°C).

Αρχικά, διοχετεύεται αέριο μίγμα από φιάλες CO₂, H₂, Ar καθαρότητας 100% (σε αναλογία τροφοδοσίας: H₂/ CO₂=4, και συγκεκριμένα 20% H₂, 5% CO₂ και το υπόλοιπο αργό (Ar), πίεση p=1atm και συνολικής ροής 50cm³/min και 100 cm³/min (ανάλογα το πείραμα)), εντός του αντιδραστήρα, ελέγχεται αν είναι σωστή η συγκέντρωση του αντιδρώντος μίγματος με λήψη χρωματογραφήματος εκτός αντιδραστήρα (By Pass).

Έπειτα, το μίγμα περνά πάλι εντός του αντιδραστήρα πραγματοποιείται λήψη χρωματογραφήματων ανά μία ώρα σε σταθερή θερμοκρασία του φούρνου του αντιδραστήρα για πέντε ώρες. Η θερμοκρασία που πραγματοποιούνται τα πειράματα σταθερότητας επιλέγεται με βάση το πείραμα καταλυτικής ενεργότητας του κάθε καταλύτη. Επιλέγεται λοιπόν, η θερμοκρασία που παρουσίασε τη μέγιστη απόδοση στην παραγωγή μεθανίου. Στα συγκεκριμένα πειράματα επιλέγεται η θερμοκρασία T= 380°C για να μπορεί να υπάρχει σύγκριση μεταξύ των καταλυτών που μελετούνται.

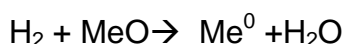
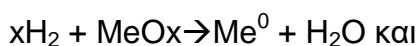
4 Αποτελέσματα και συμπεράσματα

4.1 Αποτελέσματα πειραμάτων χαρακτηρισμού καταλυτών

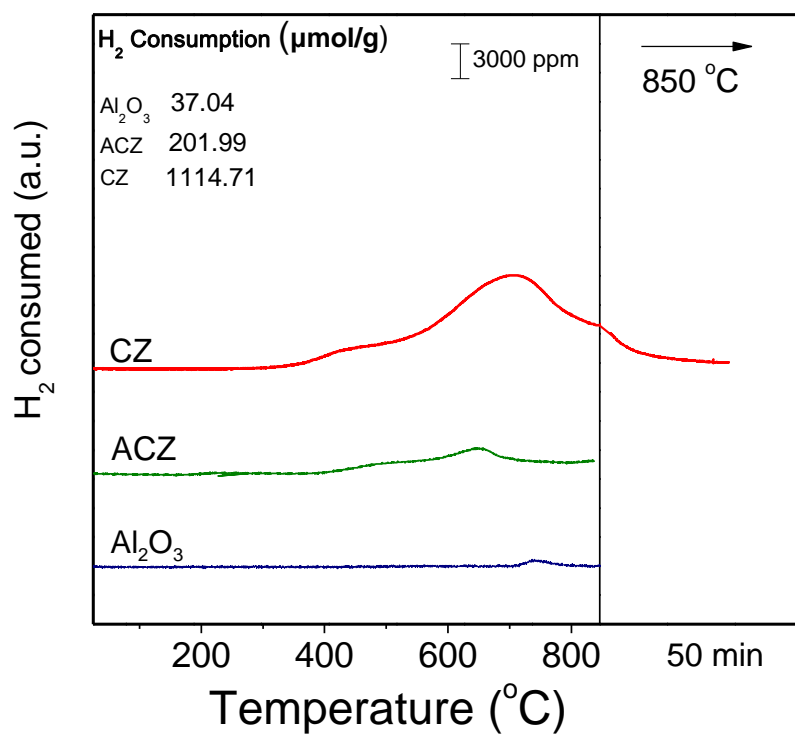
4.1.1 Αποτελέσματα H₂-TPR

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με H₂, H₂-TPR, πραγματοποιήθηκαν σε προοξειδωμένους καταλύτες (150mg) υπό ροή ηλίου, χρησιμοποιώντας τη συσκευή και την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.

Παρακάτω φαίνεται η αντίδραση αναγωγής των ειδών οξειδίων των τριών μετάλλων Me (Ir, Ru, Rh) που σχηματίζονται κατά τη προκατεργασία του δείγματος σε μεταλλικά Ir, Ru, Rh:

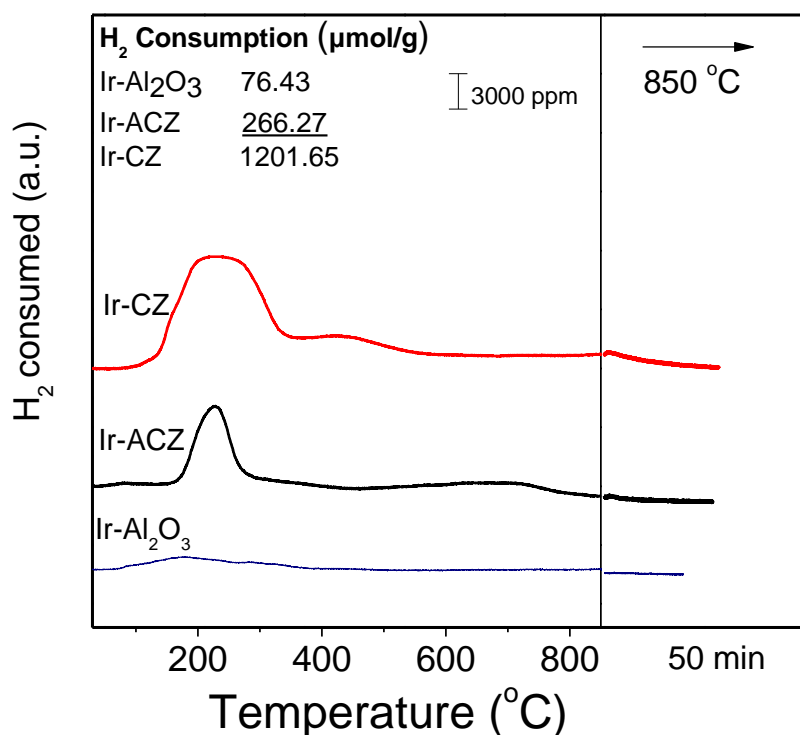


Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τους φορείς. Το δείγμα Al₂O₃ παρουσιάζει μία μόνο κορυφή με μέγιστο στους 740°C. Το Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή περίπου στους 700°C. Το CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή περίπου στους 640°C. Συγκρίνοντας τα προφίλ TPR των τεσσάρων οξειδίων παρατηρείται ότι η αναγωγή όλων των οξειδίων ξεκινάει σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συνολική ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται για την αναγωγή κάθε οξειδίου υπολογίζεται από το εμβαδόν της καμπύλης TPR. Η ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το CeO₂-ZrO₂ (Πίνακας 4.2), γεγονός που φανερώνει ότι αυτό το μικτό οξείδιο είναι πιο αναγώγιμο σε σχέση με τα υπόλοιπα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην υψηλή αναγωγισημότητα του CeO₂ σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [\[4.1\]](#). Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 4.1**, η κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με το ποσό H₂ που καταναλώθηκε (Πίνακας 4.4) είναι: CeO₂-ZrO₂ > Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ > Al₂O₃.



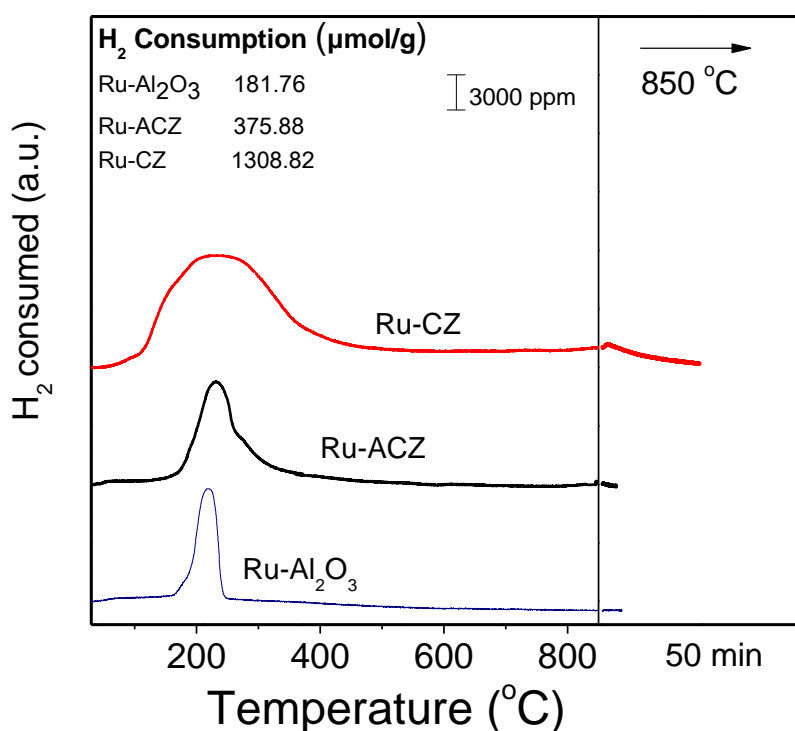
Διάγραμμα 4.1: Φάσματα TPR-H₂ για οξείδια και μεικτά οξείδια μετάλλων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τους καταλύτες Ιριδίου . Το δείγμα Ir/Al₂O₃ παρουσιάζει μία μόνο κορυφή με μέγιστο στους 180 °C. Το Ir//Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή περίπου στους 250°C. Το Ir/CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή περίπου στους 200°C. Οι κορυφές αυτές αποδίδονται στην αναγωγή του IrO₂ [4.2]. Συγκρίνοντας τα προφίλ TPR των τεσσάρων οξειδίων παρατηρείται ότι η αναγωγή όλων των οξειδίων ξεκινάει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους καταλύτες χωρίς ιρίδιο. Η ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το CeO₂-ZrO₂ (Διάγραμμα 4.2). Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 4.2**, η κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με το ποσό H₂ που καταναλώθηκε (Πίνακας 4.4) είναι: Ir/CeO₂-ZrO₂> Ir/Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂> Ir/Al₂O₃.



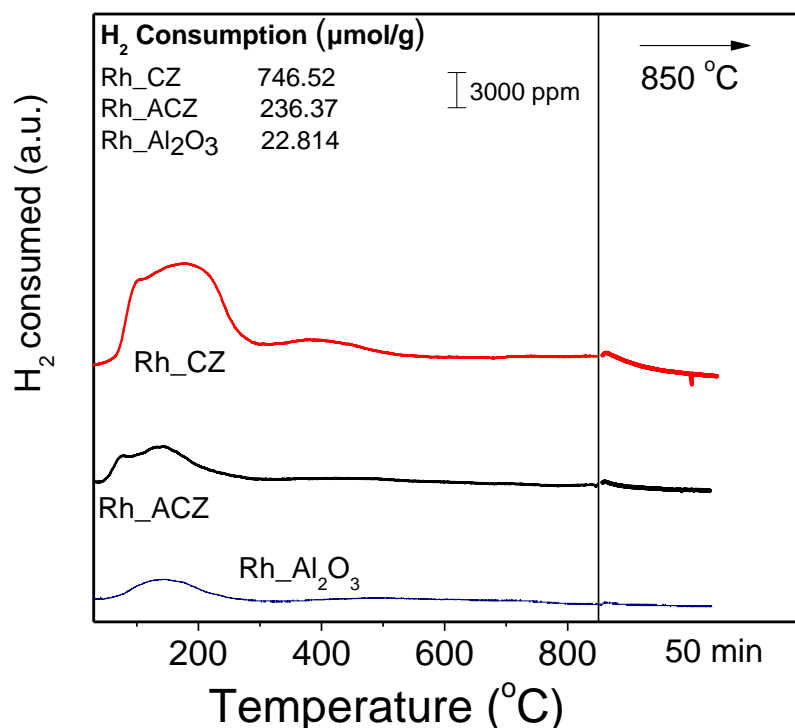
Διάγραμμα 4.2: Φάσματα TPR-H₂ για καταλύτες Ir υποστηριγμένων σε μεικτά οξείδια μετάλλων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τους καταλύτες Ρουθηνίου . Το Ru/ Al₂O₃ παρουσιάζει μία μόνο κορυφή με μέγιστο στους 210 °C Το Ru/Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή περίπου στους 220 °C. Το Ru/CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη κορυφή περίπου στους 190 °C. Η κύρια κορυφή, για όλους τους καταλύτες ρουθηνίου, αποδίδεται στην αναγωγή του RuO₂ σε μεταλλικό Ru. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι υποστηριζόμενοι σε ρουθίνιο καταλύτες παρουσιάζουν αναγωγή σε θερμοκρασίες κάτω από 220 °C. Η μετατόπιση σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην υψηλότερη αλληλεπίδραση ειδών οξειδίων με το φορέα [4.3]. Συγκρίνοντας τα προφίλ TPR των τεσσάρων οξειδίων παρατηρείται ότι η αναγωγή όλων των οξειδίων ξεκινάει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους καταλύτες χωρίς ρουθίνιο. Η ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το CeO₂-ZrO₂ (Διάγραμμα 4.3), γεγονός που φανερώνει ότι αυτό το μικτό οξείδιο είναι πιο αναγώγιμο σε σχέση με τα υπόλοιπα. Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.3, η κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με το ποσό H₂ που καταναλώθηκε είναι: Ru/CeO₂-ZrO₂>Ru/Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂>Ru/Al₂O₃.



Διάγραμμα 4.3: Φάσματα TPR-H₂ για καταλύτες Ru υποστηριγμένων σε μεικτά οξείδια μετάλλων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τους καταλύτες Ροδίου. Το Rh/Al₂O₃ παρουσιάζει μία μόνο κορυφή με μέγιστο στους 150°C. Το Rh/Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ παρουσιάζει μία μεγάλη μεικτή καμπύλη με δύο κορυφές, η πρώτη στους 90°C και η δεύτερη στους 150°C. Το Rh/CeO₂-ZrO₂, όπως και το Rh/ACZ παρουσιάζει μία μεγάλη μεικτή καμπύλη με δύο κορυφές, η πρώτη στους 100°C και η δεύτερη στους 180°C. Συγκρίνοντας τα προφίλ TPR των τεσσάρων οξειδίων παρατηρείται ότι η αναγωγή όλων των οξειδίων ξεκινάει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τους καταλύτες χωρίς ρόδιο. Η ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το CeO₂-ZrO₂ (Πίνακας 4.2), γεγονός που φανερώνει ότι αυτό το μικτό οξείδιο είναι πιο αναγωγίμο σε σχέση με τα υπόλοιπα. Οι κορυφές του υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (110°C και 150 ± 200°C) μπορούν να αποδοθούν στην κατανάλωση του H₂ από την επιφάνεια του μετάλλου Rh.[\[4.4\]](#) Σύμφωνα με το **Διάγραμμα 4.4**, η κατάταξη των οξειδίων σύμφωνα με το ποσό H₂ που καταναλώθηκε είναι: Rh/CeO₂-ZrO₂ > Rh/Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ > Rh/Al₂O₃.



Διάγραμμα 4.4: Φάσματα TPR-H₂ για καταλύτες Rh υποστηριγμένων σε μεικτά οξείδια μετάλλων.

4.1.2 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)

Η ειδική επιφάνεια των καταλυτών υπολογίσθηκε με τη τεχνική ρόφησης αζώτου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Καταλύτες οξειδίων και μικτών οξειδίων

Ο Πίνακας 4.3 παρέχει τα φυσικά χαρακτηριστικά (επιφάνεια BET, όγκος πόρων και μέγεθος πόρων) των στερεών οξειδίων και μικτών οξειδίων Al, CeZr και AlCeZr. Είναι προφανές ότι τα δείγματα με βάση την αλουμίνα (Al και AlCeZr) έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες. Το δείγμα χωρίς Al (CeZr) εμφανίζει την μικρότερη επιφάνεια BET και όγκο πόρων, ενώ το μέγεθος διαμέτρου των πόρων δε διαφέρει σημαντικά.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για μεικτά οξείδια.

Κωδική ονομασία καταλύτη	Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια BET S_{BET} (m ² /g)	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	177.70	0.60	13.50
ACZ	80wt%Al ₂ O ₃ - 10wt%CeO ₂ - 10wt%ZrO ₂	194.90	0.30	6.15
CZ	50wt%CeO ₂ - 50wt%ZrO ₂	21.74	0.05	9.2

Καταλύτες Ροδίου

Ο Πίνακας 4.4 παρέχει τα φυσικά χαρακτηριστικά (επιφάνεια BET, όγκος πόρων και μέγεθος πόρων) των στερεών των στερεών Rh/Al, Rh/CeZr και Rh/AlCeZr. Είναι προφανές ότι τα δείγματα με βάση την αλουμίνα (Rh/Al και Rh/AlCeZr) έχουν παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά. Το δείγμα χωρίς Al (CeZr) εμφανίζει την μικρότερη επιφάνεια BET και όγκο πόρων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι το Rh/AlCeZr παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέγεθος διαμέτρου των πόρων. Τα αποτελέσματα του Rh/γ-Al₂O₃ εμφανίζονται σωστά, συγκρινόμενα με την μελέτη άλλων ερευνητών [4.5] καθώς οι τιμές των αποτελεσμάτων είναι αρκετά κοντά.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για καταλύτες Rh.

Κωδική ονομασία καταλύτη	Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια BET S_{BET} (m ² /g)	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)
Rh/γ-Al ₂ O ₃	1wt% Rh/γ-Al ₂ O ₃	160.07	0.57	14.24
Rh/ACZ	1wt% Rh/(80wt%Al ₂ O ₃ -10wt%CeO ₂ -10wt%ZrO ₂)	135.96	0.28	8.23
Rh/CZ	1wt% Rh/50wt%CeO ₂ -50wt%ZrO ₂	16.88	0.052	12.28

Καταλύτες Ρουθηνίου

Ο Πίνακας 4.5 παρέχει τα φυσικά χαρακτηριστικά (επιφάνεια BET, όγκος πόρων και μέγεθος πόρων) των στερεών οξειδίων και μικτών οξειδίων Ru/Al, Ru/CeZr και Ru/AlCeZr. Είναι προφανές ότι τα δείγματα με βάση την αλουμίνα (Ru/Al και Ru/AlCeZr) έχουν παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά. Το δείγμα χωρίς Al (CeZr) εμφανίζει την μικρότερη επιφάνεια BET και όγκο πόρων, ενώ το μέγεθος διαμέτρου των πόρων δε διαφέρει σημαντικά.

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για καταλύτες Ru.

Κωδική ονομασία καταλύτη	Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια BET S_{BET} (m ² /g)	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)
Ru/γ-Al ₂ O ₃	1wt% Rh/γ-Al ₂ O ₃	162.10	0.57	14.15
Ru/ACZ	1wt% Rh/(80wt%Al ₂ O ₃ -10wt%CeO ₂ -10wt%ZrO ₂)	147.61	0.29	7.93
Ru/CZ	1wt% Rh/50wt%CeO ₂ -50wt%ZrO ₂	21.71	0.050	9.23

Καταλύτες Ιριδίου

Ο Πίνακας 4.6 παρέχει τα φυσικά χαρακτηριστικά (επιφάνεια BET, όγκος πόρων και μέγεθος πόρων) των στερεών Ir/Al, Ir/CeZr και Ir/AlCeZr. Είναι προφανές, όπως και στα προηγούμενα πειράματα BET, ότι τα δείγματα με βάση την αλουμίνη (Ir/Al και Ir/AlCeZr) έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά. Παρ' όλα αυτά, το δείγμα που βασίζεται σε γ -Al₂O₃ (Ir/ γ -Al₂O₃) παρουσιάζει τη υψηλότερη ειδική επιφάνεια BET και υψηλότερο όγκο πόρων σε σύγκριση με τους άλλους δύο καταλύτες. Τα αποτελέσματα του Ir/ γ -Al₂O₃ εμφανίζονται σωστά, συγκρινόμενα με την μελέτη άλλων ερευνητών [4.6] καθώς οι τιμές των αποτελεσμάτων είναι αρκετά κοντά.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα της τεχνικής ρόφησης αζώτου για καταλύτες Ir.

Κωδική ονομασία καταλύτη	Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια BET S_{BET} (m ² /g)	Συνολικός Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων (nm)
Ir/ γ -Al ₂ O ₃	1wt% Ir/ γ -Al ₂ O ₃	167.05	0.57	13.63
Ir/ACZ	1wt% Ir/(80wt%Al ₂ O ₃ -10wt%CeO ₂ -10wt%ZrO ₂)	72.60	0.22	11.89
Ir/CZ	1wt% Ir/(50wt%CeO ₂ -50wt%ZrO ₂)	16.82	0.04	10.47

Συνοψίζοντας, οι καταλύτες που περιέχουν Al₂O₃ παρουσιάζουν την υψηλότερη τιμή ολικής ειδικής επιφάνειας BET και γενικά έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά. Οι καταλύτες με CZ εμφανίζουν αρκετά χαμηλότερη επιφάνεια BET και συνολικό όγκο πόρων, ενώ το μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων είναι παρόμοιο με των υπόλοιπων καταλυτών.

4.1.3 Μέθοδος εκλεκτικής χημειορόφησης - Hydrogen Titrations

Με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης (Hydrogen Titrations) υπολογίστηκαν η διάμετρος των πόρων των καταλυτών, η διασπορά του μετάλλου στον καταλύτη, καθώς και η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια(κατανάλωση υδρογόνου ανά γραμμάριο καταλύτη). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Όπως φαίνεται στους καταλύτες ιριδίου, οι τιμές της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας κινούνται από 0,1-0,199, ενώ το ρόδιο παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές (από 0,26-1,05).

Όσον αφορά τη διάμετρο των πόρων οι τιμές όλων των καταλυτών κυμαίνονται στο εύρος τιμών 1,4-1,76 ενώ ο Rh/CZ είναι ο μόνος με 4,97%.

Τέλος, για τη διασπορά του μετάλλου στους καταλύτες ιριδίου οι τιμές κυμαίνονται στο 42-50%, ενώ του Ροδίου εμφανίζουν αρκετά διαφορετικές τιμές ανάλογα με τον φορέα στον οποίο υποστηρίζονται.

Για τους καταλύτες Ιριδίου:

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα εκλεκτικής χημειορόφησης για καταλύτες Ir.

Catalyst	Όγκος του προσροφούμενου αερίου ανά μονάδα μάζας στερεού H ₂ uptake (cm ³ /g _{cat})	Μέση διάμετρος των σωματιδίων του μετάλλου, d (nm)	Διασπορά του μετάλλου D(%)
0.7%Ir/Al ₂ O ₃	0.199	1.591	44.728
0.6%Ir/CZ	0.192	1.413	50.353
0.4%Ir/ACZ	0.108	1.679	42.401

Για τους καταλύτες Ροδίου:

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα εκλεκτικής χημειορόφησης για καταλύτες Rh.

Catalyst	Όγκος του προσροφούμενου αερίου ανά μονάδα μάζας στερεού H ₂ uptake (cm ³ /g _{cat})	Μέση διάμετρος των σωματιδίων του μετάλλου d(nm)	Διασπορά του μετάλλου D(%)
Rh/γ-Al ₂ O ₃	1.05	1.23	88.4
Rh/ACZ	0.735	1.76	62.8
Rh/CZ	0.26	4.97	21.9

4.2 Αποτελέσματα πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας

Για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων και τη δημιουργία διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τύποι. [\[4.7\]](#) Συγκεκριμένα,

Για τη μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂ conversion):

$$X_{CO_2} = \frac{F_{in} \cdot y_{CO_2, in} - F_{out} \cdot y_{CO_2, out}}{F_{in} \cdot y_{CO_2, in}}$$

Για τη μετατροπή του υδρογόνου (H₂ conversion):

$$X_{H_2} = \frac{F_{in} \cdot y_{H_2, in} - F_{out} \cdot y_{H_2, out}}{F_{in} \cdot y_{H_2, in}}$$

Για την απόδοση προς μονοξείδιο του άνθρακα (CO Yield):

$$Y_{CO} = \frac{F_{out} \cdot y_{CO, out}}{F_{in} \cdot y_{CO_2, in}}$$

Για την απόδοση προς μεθάνιο (CH₄ Yield):

$$Y_{CH_4} = \frac{F_{out} \cdot y_{CH_4, out}}{F_{in} \cdot y_{CO_2, in}}$$

Για την εκλεκτικότητα προς την παραγωγή μεθανίου (CH₄ Selectivity):

$$S_{CH_4} = \frac{F_{out} \cdot y_{CH_4, out}}{F_{in} \cdot y_{CO_2, in} - F_{out} \cdot y_{CO_2, out}}$$

Τα διαγράμματα για την απόδοση και την εκλεκτικότητα προς μεθάνιο περιλαμβάνουν και την ευθεία του τυπικού κλάσματος προϊόντος σε ισορροπία υπολογισμένο μέσω της μεθόδου ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε συνθήκες 1 atm για λόγω τροφοδοσίας H₂/CO₂=4 (ίδιες με αυτές των δικών μας πειραμάτων) [\[4.07\]](#)

Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιούνται τα πειράματα αναφέρονται στο υποκεφάλαιο κεφάλαιο 3.4.

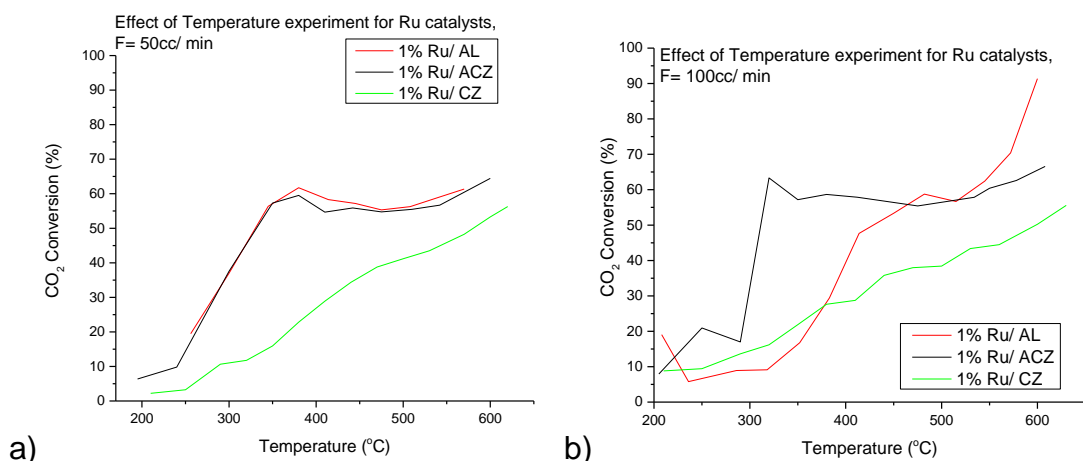
Καταλύτες Ρουθηνίου

Στα παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται και για τις δυο τιμές ροών $F=50\text{cc/min}$ (Διαγράμματα 4.5-9^a) και $F=100\text{cc/min}$ (Διαγράμματα 4.5-9^b), η απόδοση διάσπασης του CO_2 και H_2 , καθώς και οι αποδόσεις προς CH_4 και CO , και τέλος, η εκλεκτικότητα προς CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους τρεις καταλύτες της 1ης ομάδας (του Ρουθηνίου υποστηριγμένου σε οξειδία μετάλλων και μικτά οξειδία μετάλλων, 1% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1% $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, 1% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Αξίζει να σημειωθεί, πως εφόσον δε γνωρίζουμε τον αριθμό αναστροφής (TOF) των μετατροπών, δε μπορούμε να συγκρίνουμε με ακρίβεια τις τιμές των πειραμάτων. Παρ' όλα αυτά μπορεί να γίνει μια συγκριτική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς των μελετώμενων καταλυτών για την συγκεκριμένη αντίδραση. Παρατηρείται πως οι καταλύτες $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και Ru/ACZ διασπούν το CO_2 με τον ίδιο ρυθμό, ο οποίος είναι πολύ μεγαλύτερος του Ru/CZ . Παρατηρούμε, επίσης, πως η μετατροπή του CO_2 αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Παρόμοια αποτελέσματα βλέπουμε και για την διάσπαση του H_2 .

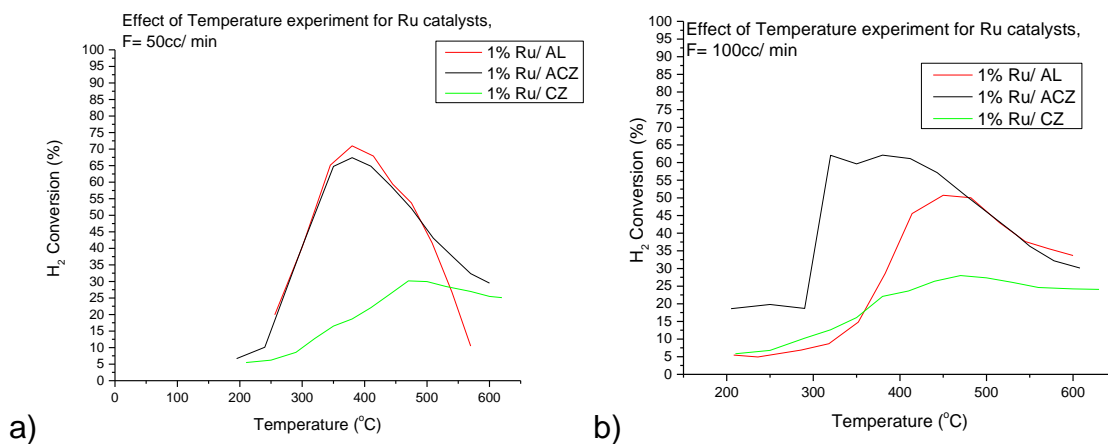
Όσον αφορά την καταλυτική συμπεριφορά της αντίδρασης προς μεθάνιο για $F=50\text{cc/min}$ (Διαγράμματα 4.5-9^a), παρατηρείται πως οι καταλύτες $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και Ru/ACZ διασπούν το CO_2 με τον ίδιο ρυθμό, ο οποίος είναι πολύ μεγαλύτερος του Ru/CZ . Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [\[4.8\]](#), ο καταλύτης $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι πολύ ενεργός στη μετατροπή του CO_2 σε CH_4 . Για τους καταλύτες $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και Ru/ACZ οι μέγιστες μετατροπές φτάνουν περίπου το 50% και παρατηρούνται στους 380 °C και 410 °C αντίστοιχα. Η έλλειψη Al_2O_3 στον καταλύτη Ru/CZ μειώνει πολύ την απόδοση, με μέγιστη τιμή 15% σε πολύ ψηλότερη θερμοκρασία απ' ό,τι στους άλλους δυο καταλύτες (470°C). Όσον αφορά την εκλεκτικότητα οι καταλύτες $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και Ru/ACZ εμφανίζουν πολύ υψηλές τιμές με μέγιστη τιμή στα 85%, με τον δεύτερο να εμφανίζει ελάχιστα καλύτερη συμπεριφορά. Από την άλλη ο καταλύτης Ru/CZ εμφανίζει δύο κορυφές που φτάνουν στο 35%. Τέλος, είναι εμφανές πως στην μέγιστη παραγωγή μεθανίου αρχίζει συμπαγωγή CO , η οποία στη συνέχεια αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Όσον αφορά την καταλυτική συμπεριφορά της αντίδρασης προς μεθάνιο για $F=100\text{cc/min}$ (Διαγράμματα 4.8-9^b), τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με την χαμηλότερη ροή. (Τα πειράματα για αυτή τη ροή, και για τα αποτελέσματα ιριδίου στην ίδια ροή, πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια της φοιτήτριας Ερση Νικολαράκη στα πλαίσια της πραγματοποίησης της διπλωματικής της εργασίας). Παρατηρείται, όμως, μεγαλύτερη απόδοση για τον καταλύτη Ru/ACZ . Για τους καταλύτες Ru/ACZ και $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ οι μέγιστες αποδόσεις προς μεθάνιο φτάνουν περίπου το 45% και 35% αντίστοιχα και παρατηρούνται στους 380 °C και 450 °C αντίστοιχα. Ο καταλύτης Ru/CZ έχει και σε αυτή τη ροή πολύ χαμηλή απόδοση, με μέγιστη τιμή 15% σε θερμοκρασία 470°C. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα σε αυτή τη ροή, η υπεροχή του καταλύτη Ru/ACZ είναι εμφανής με μέγιστη τιμή περίπου 75%, ακολουθημένος από τον

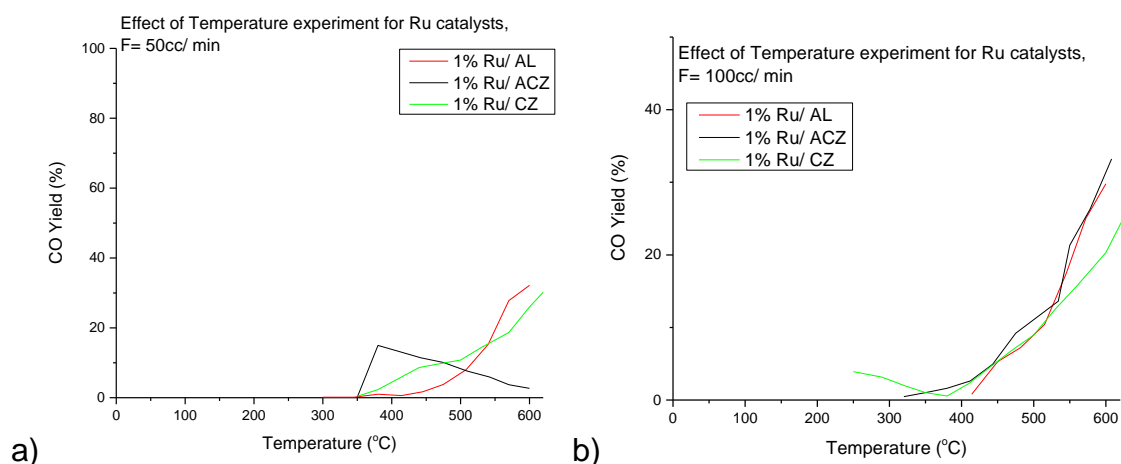
Ru/Al₂O₃ που εμφανίζει μέγιστη τιμή στα 60%. Από την άλλη ο καταλύτης Ru/CZ εμφανίζει μέγιστο γύρω στο 35%. Τέλος, παρατηρείται πως οι τιμές των αποτελεσμάτων από τα πειράματα για την απόδοση και την εκλεκτικότητα είναι αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με την ευθεία του τυπικού κλάσματος προϊόντος σε ισορροπία (υπολογισμένο μέσω της μεθόδου ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs).



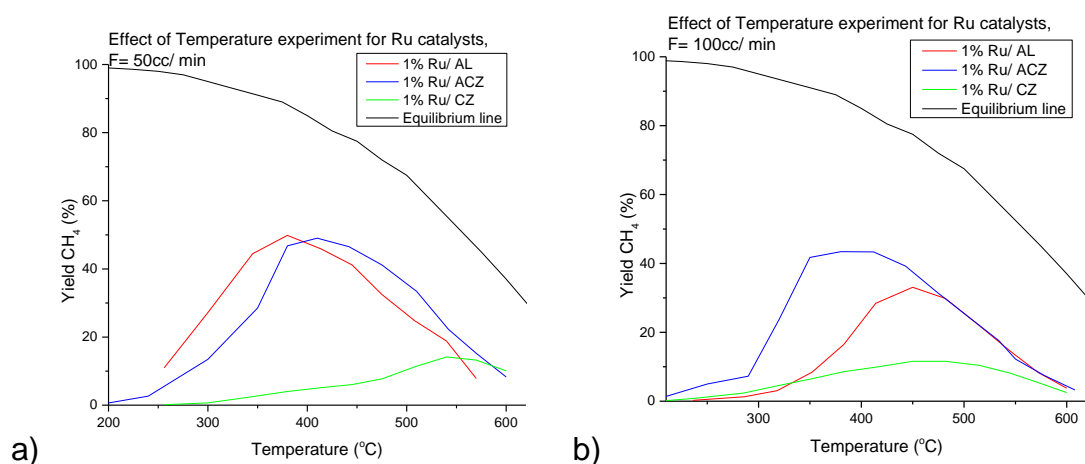
Διάγραμμα 4.5: Η μετατροπή του CO₂ με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. H₂/CO₂=4, a) F= 50cc/min, b) F= 100cc/min.



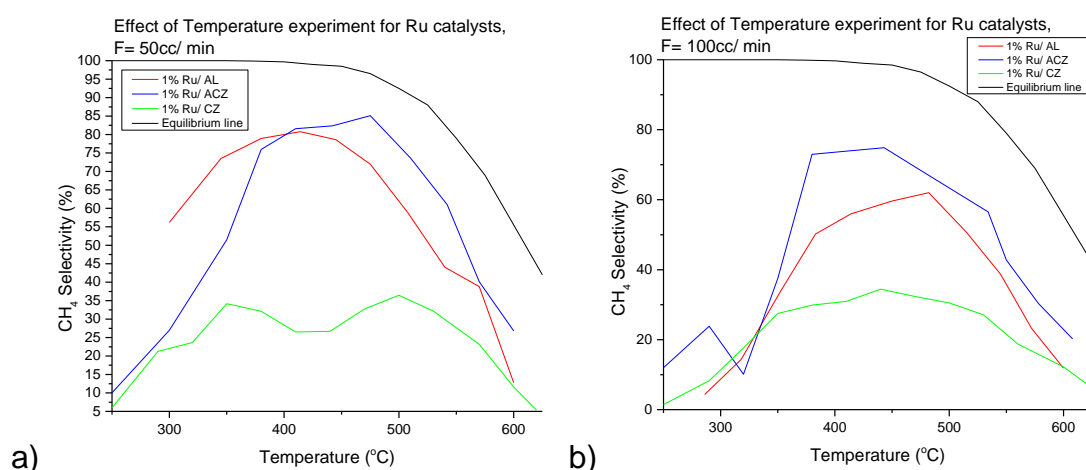
Διάγραμμα 4.6: Η μετατροπή του H₂ με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. H₂/CO₂=4, a) F= 50cc/min, b) F= 100cc/min.



Διάγραμμα 4.7: Η απόδοση στην παραγωγή CO με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, a) $F= 50cc/min$, b) $F= 100cc/min$.



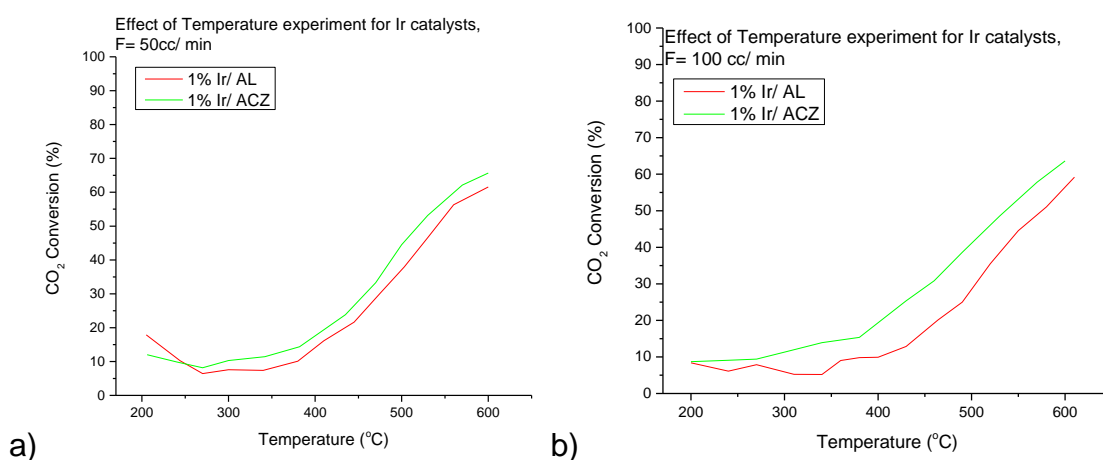
Διάγραμμα 4.8: Η απόδοση στην παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, a) $F= 50cc/min$, b) $F= 100cc/min$.



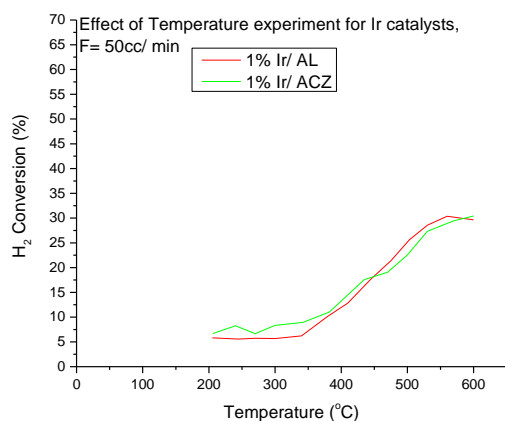
Διάγραμμα 4.9: Η εκλεκτικότητα προς την παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, a) $F= 50cc/min$, b) $F= 100cc/min$.

Καταλύτες Ιριδίου

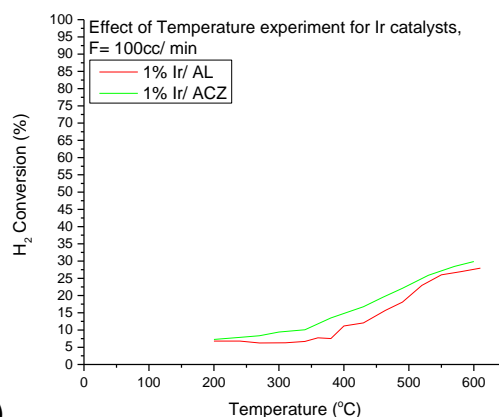
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται η απόδοση διάσπασης του CO_2 , και H_2 καθώς και οι αποδόσεις προς CH_4 και CO και τέλος και η εκλεκτικότητα προς CH_4 (Διαγράμματα 4.10- 4.14) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους τρεις καταλύτες της 1ης ομάδας (του Ιριδίου υποστηριγμένου σε οξείδια μετάλλων και μικτά οξείδια μετάλλων, 1%Ir/ Al_2O_3 , 1% Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2). Όπως φαίνεται καθαρά, οι καταλύτες Ιριδίου έχουν πάρα πολύ χαμηλή απόδοση στην μετατροπή του CO_2 σε μεθάνιο. Κανένας από τους μελετημένους καταλύτες δεν εμφανίζει ποσοστό ψηλότερο από 7%, ενώ οι περισσότεροι είναι κάτω από 3%, και στις δύο τιμές ροών και η εκλεκτικότητα δε φτάνει ούτε το 25%. Για το λόγο αυτό δεν μελετήθηκε ο καταλύτης 1% Ir/ CeO_2 - ZrO_2 . Το CO_2 και το H_2 διασπώνται αυξητικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, παρατηρείται μεγάλη απόδοση στην παραγωγή CO , στο οποίο η απόδοση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, φτάνοντας το 40% και στις δύο ροές (για το CO ο καταλύτης 1% Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 σταματάει να παράγει CO μετά τους 450°C). Τέλος, παρατηρείται πως οι τιμές των αποτελεσμάτων από τα πειράματα για την απόδοση και την εκλεκτικότητα είναι για τους καταλύτες Ιριδίου μηδαμινές σε σχέση με την ευθεία του τυπικού κλάσματος προϊόντος σε ισορροπία (υπολογισμένο μέσω της μεθόδου ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs).



Διάγραμμα 4.10: Η μετατροπή του CO_2 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, a) $F= 50\text{cc/min}$, b) $F= 100\text{cc/min}$.

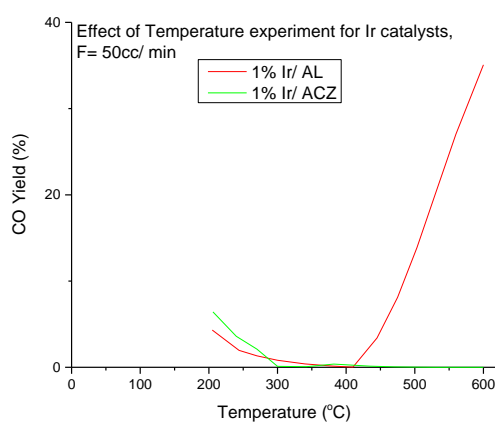


a)

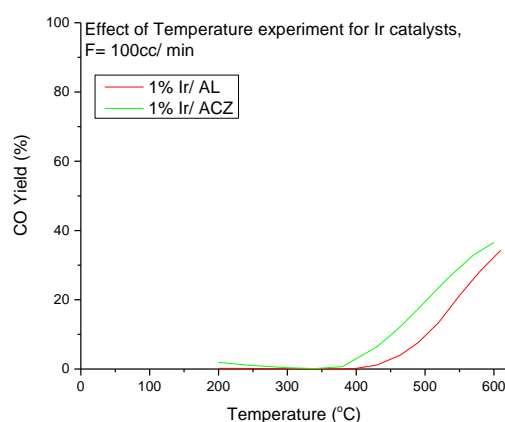


b)

Διάγραμμα 4.11: Η μετατροπή του H₂ με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. H₂/CO₂=4, a) F= 50cc/min, b) F= 100cc/min.

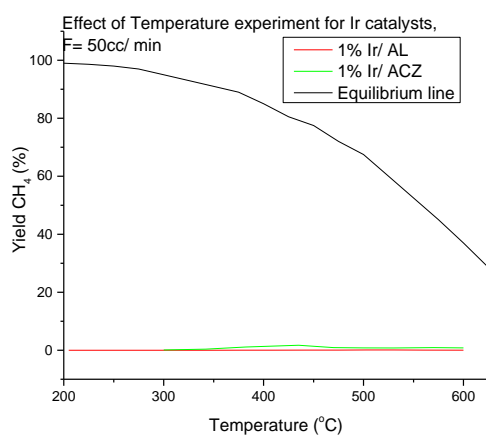


a)

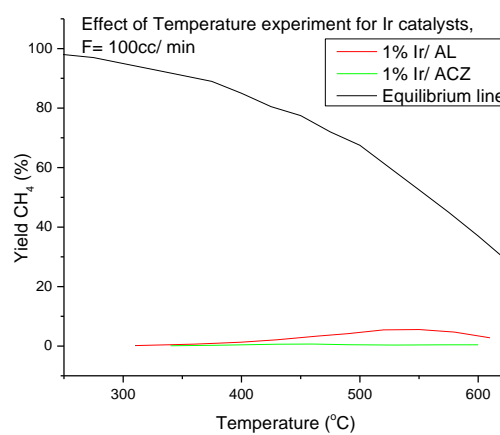


b)

Διάγραμμα 4.12: Η απόδοση στην παραγωγή CO με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. H₂/CO₂=4, a) F= 50cc/min, b) F= 100cc/min.

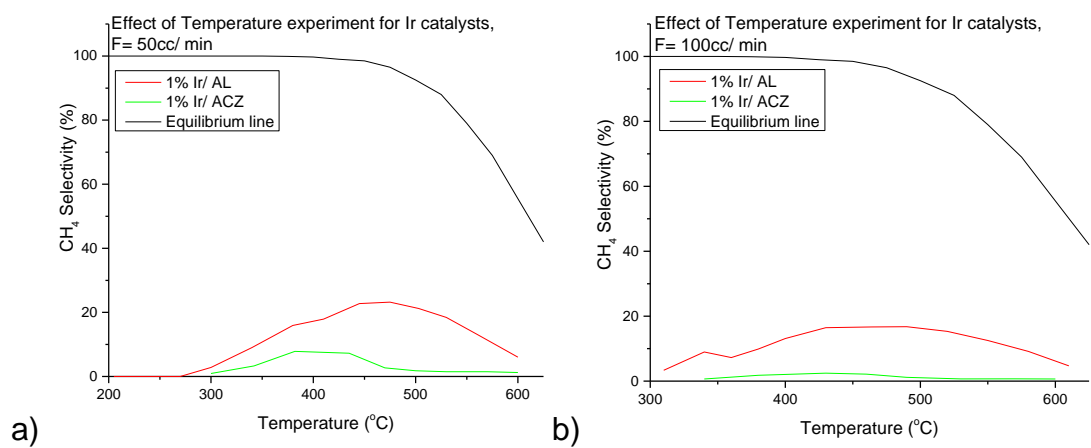


a)



b)

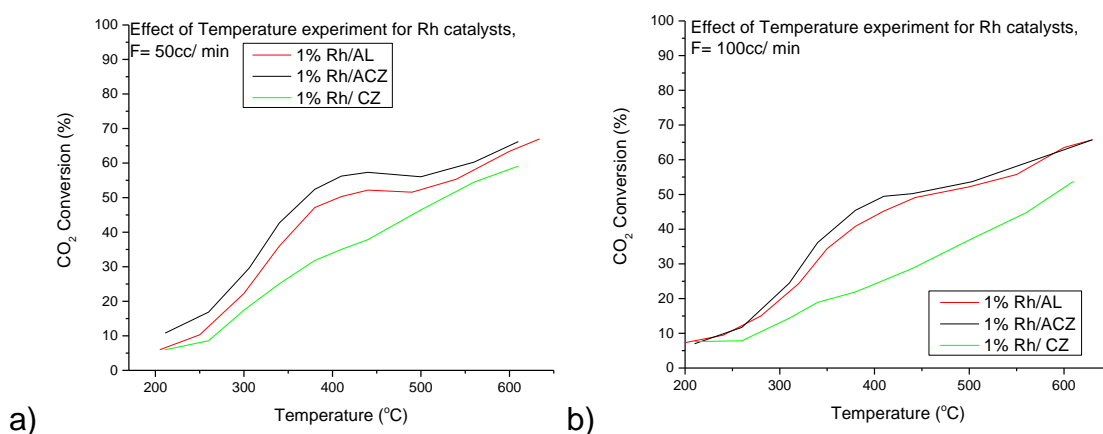
Διάγραμμα 4.13: Η απόδοση στην παραγωγή CH₄ με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. H₂/CO₂=4, a) F= 50cc/min, b) F= 100cc/min.



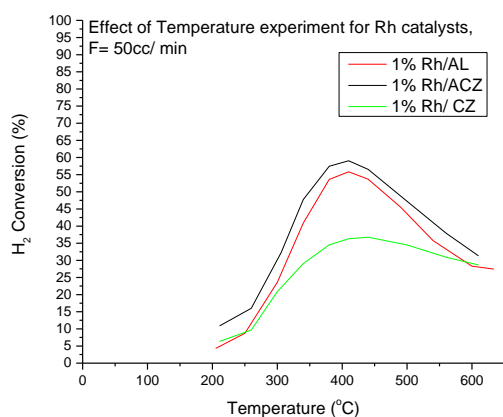
Διάγραμμα 4.14: Η εκλεκτικότητα προς την παραγωγή CH₄ με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. H₂/CO₂=4, a) F= 50cc/min, b) F= 100cc/min.

Καταλύτες Ροδίου

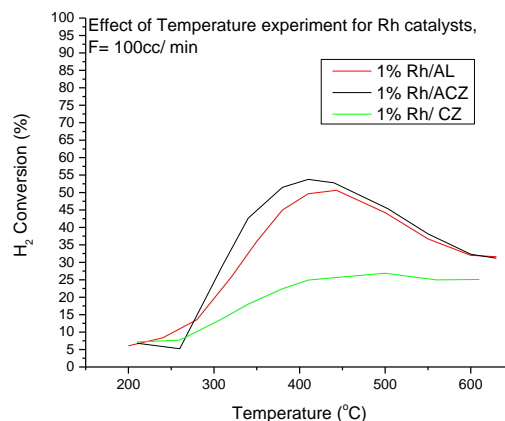
Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται και για τις δυο τιμές ροών $F=50\text{cc/min}$ (Διαγράμματα 4.15-19^a) και $F=100\text{cc/min}$ (Διαγράμματα 4.15-19^b), η απόδοση διάσπασης του CO_2 και H_2 , καθώς και οι αποδόσεις προς CH_4 και CO , και τέλος, η εκλεκτικότητα προς CH_4 συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους τρεις καταλύτες της 3ης ομάδας (του Ροδίου υποστηριγμένου σε οξείδια μετάλλων και μικτά οξείδια μετάλλων, 1% $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$, 1% $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$, 1% $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Παρατηρείται πως οι καταλύτες $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ και Rh/ACZ εμφανίζουν μέγιστη παραγωγή μεθανίου στους 410°C με μετατροπή περίπου 40% και για τις δύο ροές. Ο καταλύτης Rh/CZ εμφανίζει στην ίδια θερμοκρασία μέγιστη απόδοση 22%($F=50\text{cc/min}$) ενώ για ροή $F=100\text{cc/min}$ 11%. Η εκλεκτικότητα προς μεθάνιο για τον ίδιο καταλύτη (Rh/CZ) εμφανίζει τιμές περίπου στους $350\text{-}400^\circ\text{C}$ που αγγίζουν το 70% και το 45% για τις ροές $F=50\text{cc/min}$ και $F=100\text{cc/min}$ αντίστοιχα, ενώ για τον Rh/ACZ η εκλεκτικότητα εμφανίζει μέγιστο περίπου στο 70-75% και για τις δύο ροές και ο 1% $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ εμφανίζει πολύ υψηλές τιμές, δηλαδή 90% και 80% αντίστοιχα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός, πως, ενώ στη ροή $F=50\text{cc/min}$ ο καταλύτης $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ έχει ελάχιστα καλύτερη συμπεριφορά από τον Rh/ACZ στη ροή $F=100\text{cc/min}$ συμβαίνει το αντίθετο. Παρατηρείται επίσης, πως το CO_2 διασπάται αυξητικά με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ το H_2 ακολουθεί την πορεία της παραγωγής του μεθανίου και μειώνεται η κατανάλωσή του μετά τους 400°C που μειώνεται και η παραγωγή του CH_4 . Επιπλέον, είναι εμφανές πως στην μέγιστη παραγωγή μεθανίου αρχίζει συμπαράγωγή CO , η οποία στη συνέχεια αυξάνεται με τη θερμοκρασία, και στους 600°C εμφανίζει μέγιστη τιμή περίπου 40% και για τις δυο ροές και στους τρεις καταλύτες. Τέλος, παρατηρείται πως οι τιμές των αποτελεσμάτων από τα πειράματα για την απόδοση και την εκλεκτικότητα είναι αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με την ευθεία του τυπικού κλάσματος προϊόντος σε ισορροπία (υπολογισμένο μέσω της μεθόδου ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs).



Διάγραμμα 4.15: Η μετατροπή του CO_2 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ a) $F=50\text{cc/min}$, b) $F=100\text{cc/min}$.

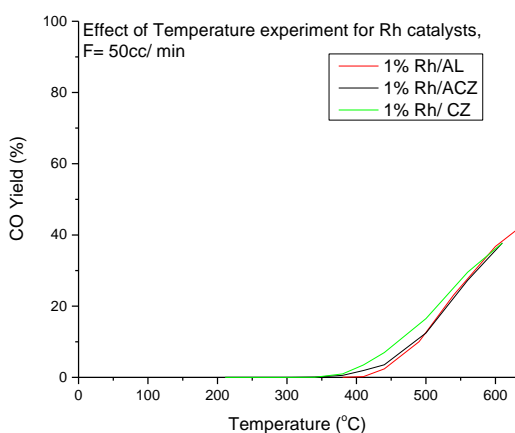


a)

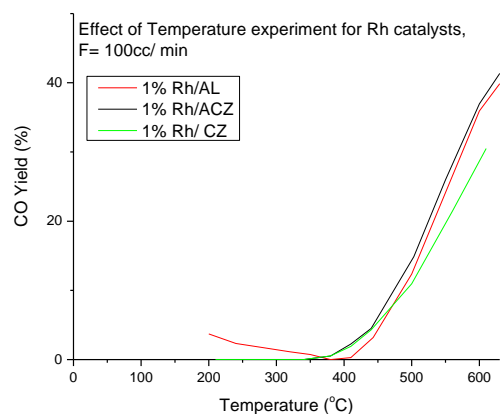


b)

Διάγραμμα 4.16: Η μετατροπή του H_2 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, a) $F=50cc/min$, b) $F=100cc/min$.

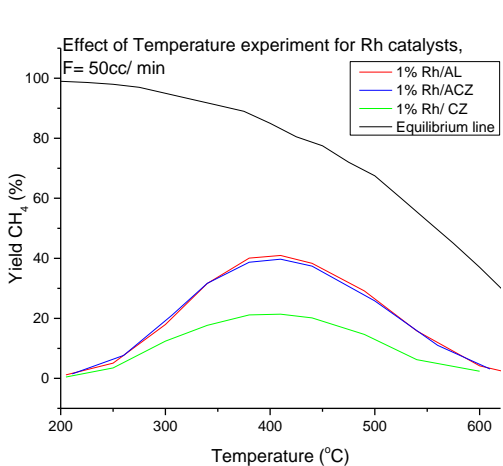


a)

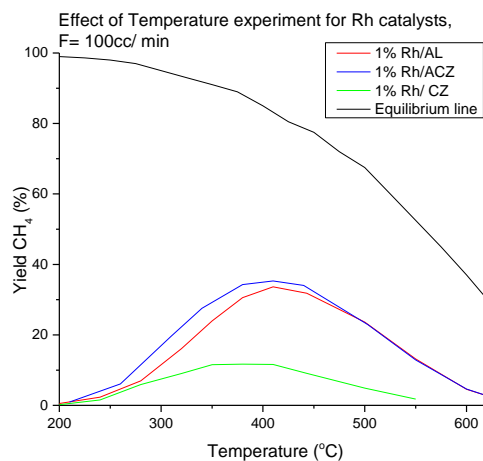


b)

Διάγραμμα 4.17: Η απόδοση στην παραγωγή CO με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, a) $F=50cc/min$, b) $F=100cc/min$.

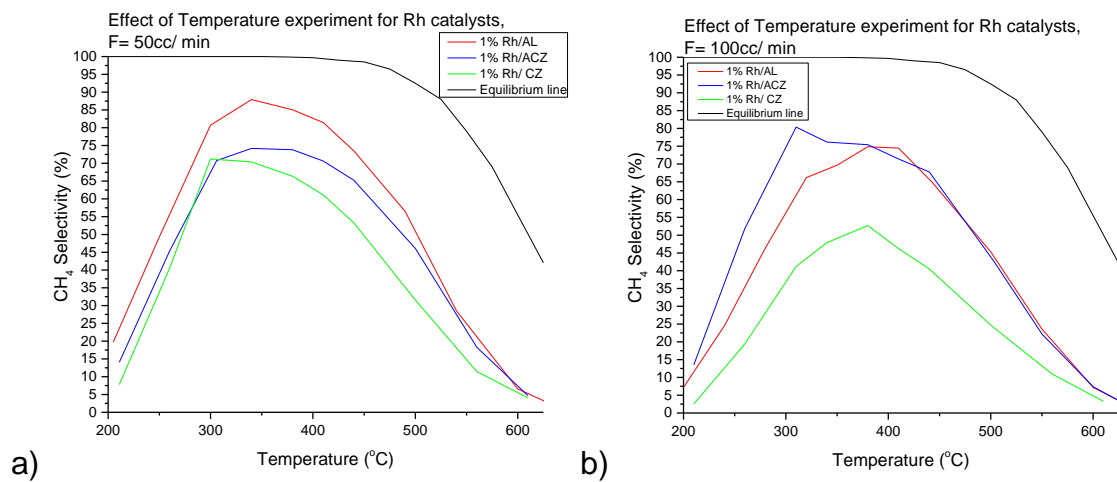


a)



b)

Διάγραμμα 4.18: Η απόδοση στην παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, a) $F=50cc/min$, b) $F=100cc/min$.



Διάγραμμα 4.19: Η εκλεκτικότητα προς την παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, a) $F=50\text{cc/min}$, b) $F=100\text{cc/min}$.

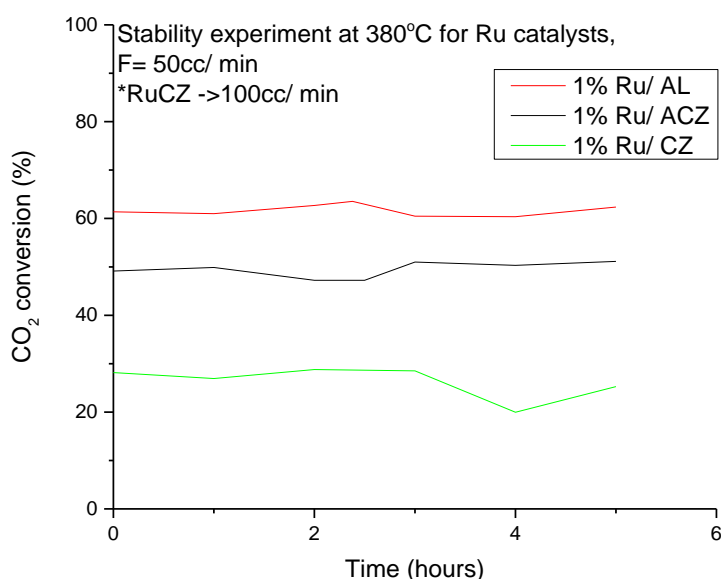
4.3 Πειραματικά αποτελέσματα καταλυτικής σταθερότητας

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μετατροπής των αντιδρώντων, της εκλεκτικότητας και της απόδοσης ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης στα πειράματα καταλυτικής σταθερότητας είναι ίδιες με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν και για τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας (Κεφάλαιο 4.2).

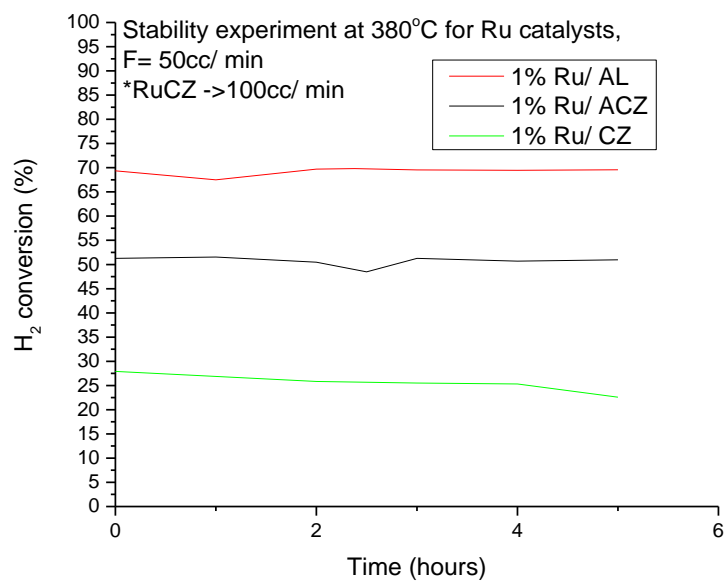
Εκτός από την απόδοση της αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα καταλυτικής σταθερότητας, στη θερμοκρασία που παρατηρήθηκε η μέγιστη απόδοση. Σε αυτά τα πειράματα, η αντίδραση μελετήθηκε μόνο για ροή $F=50\text{cc/min}$. Πιο αναλυτικά, οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιούνται τα πειράματα αναφέρονται στο υποκεφάλαιο κεφάλαιο 3.5.

Καταλύτες Ρουθενίου

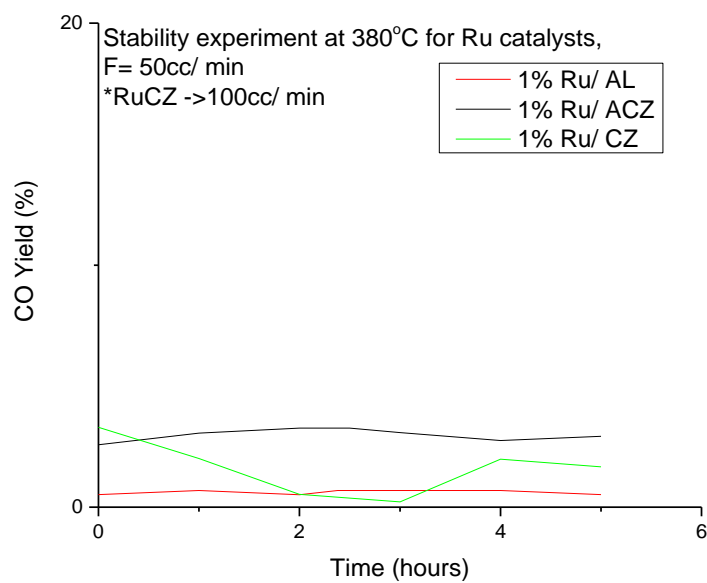
Είναι εμφανές (Διαγράμματα 4.20-4.24) πως η σταθερότητα των καταλυτών 1% Ru/AL και 1% Ru/ACZ είναι υψηλή καθώς η απόδοση προς μεθάνιο παραμένει σταθερή κοντά στις τιμές 50% και 35% αντίστοιχα, που είναι τιμές πολύ κοντινές στην μέγιστη απόδοση που εμφάνισαν στα πειράματα αύξησης θερμοκρασίας με ροή $F=50\text{cc/min}$. Μόνο ο καταλύτης 1% Ru/CZ εμφανίζει μια μικρή πτωτική τάση, δηλαδή περίπου από το 15% πέφτει στο 10%.



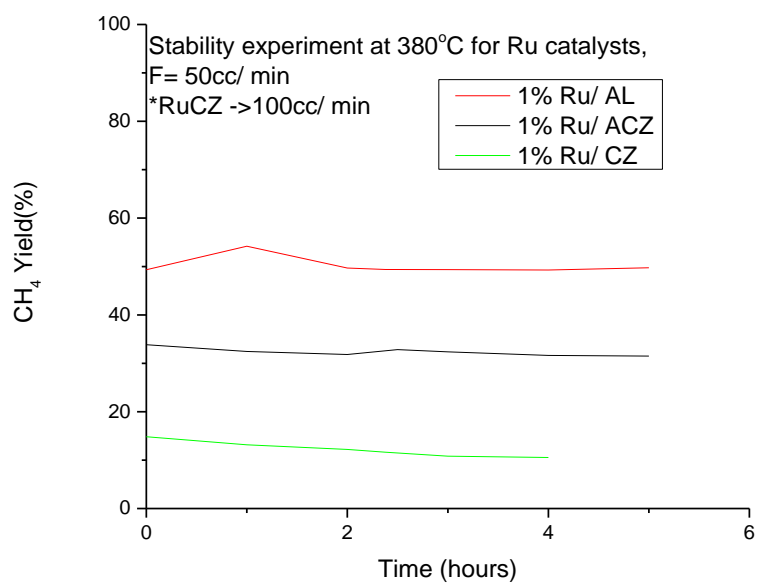
Διάγραμμα 4.20: Η μετατροπή του CO_2 συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία 380°C . $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F=50\text{cc/min}$.



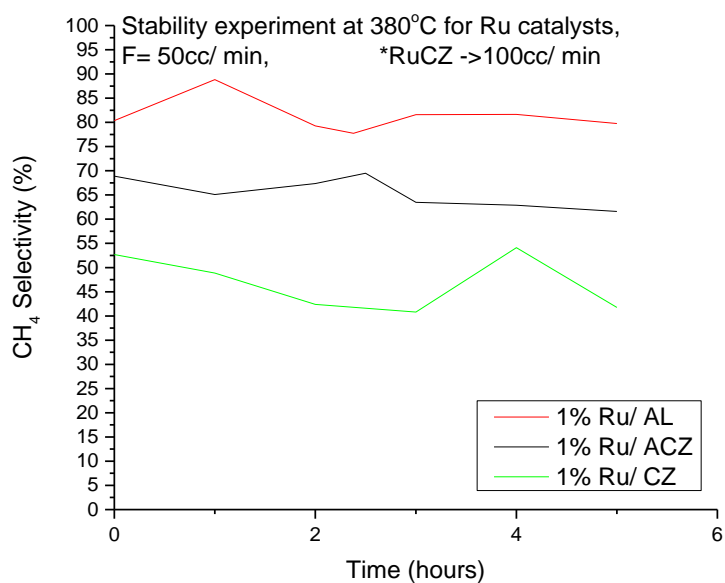
Διάγραμμα 4.21: Η μετατροπή του H_2 συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία 380°C. $H_2/CO_2=4$, $F= 50cc/min$.



Διάγραμμα 4.22: Η απόδοση στην παραγωγή CO με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, $F= 50cc/min$.



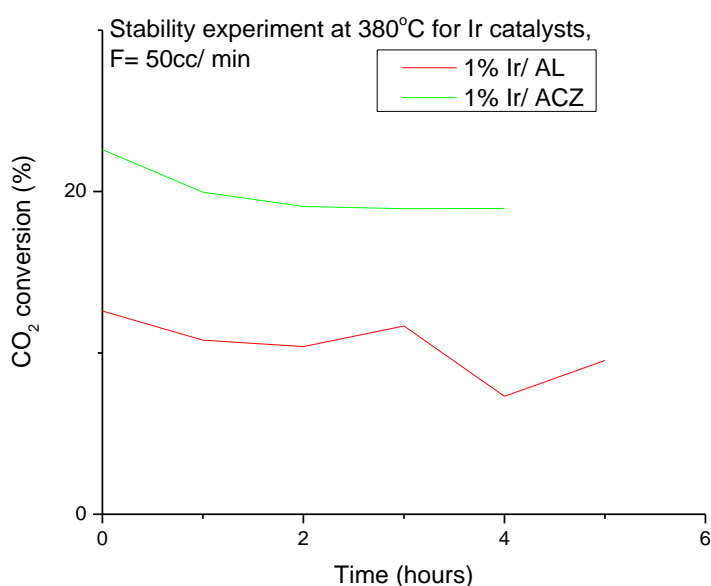
Διάγραμμα 4.23: Η απόδοση στην παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F= 50\text{cc/min}$.



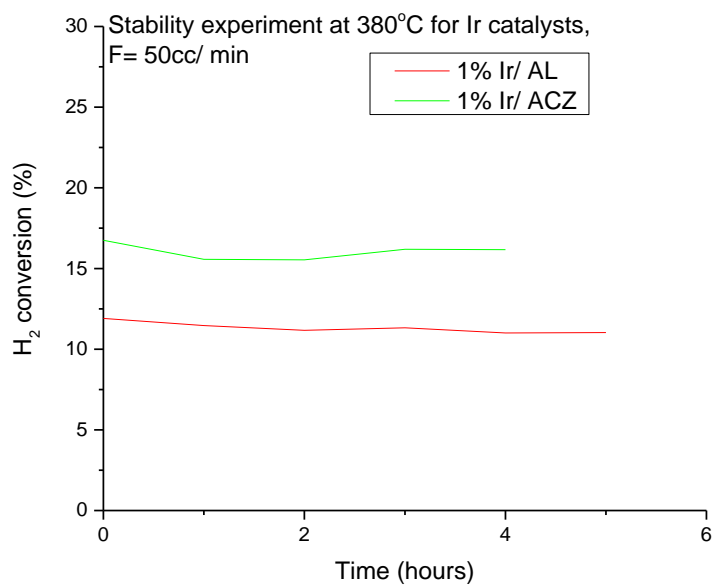
Διάγραμμα 4.24: Η εκλεκτικότητα προς την παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F= 50\text{cc/min}$.

Καταλύτες Ιριδίου

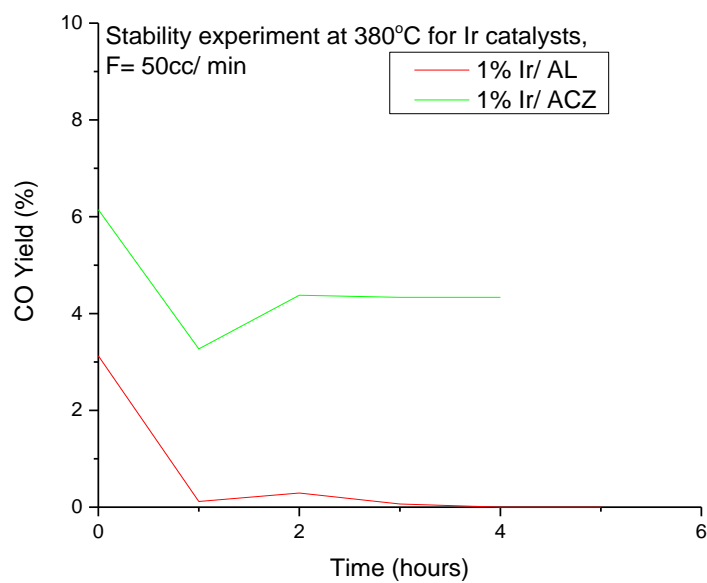
Στα παρακάτω διαγράμματα (Διαγράμματα 4.25-4.29) απεικονίζεται η απόδοση διάσπασης του CO_2 και H_2 , καθώς και οι αποδόσεις προς CH_4 και CO , και τέλος, η εκλεκτικότητα προς CH_4 συναρτήσει του χρόνου για τους τρεις καταλύτες της 2ης ομάδας (του Ιριδίου υποστηριγμένου σε οξείδια μετάλλων και μικτά οξείδια μετάλλων, $1\% \text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1\% \text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο οι καταλύτες Ιριδίου έχουν πάρα πολύ χαμηλή απόδοση στην μετατροπή του CO_2 σε μεθάνιο και σε CO και, όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα εμφανίζουν μία πτωτική τάση στην απόδοση.



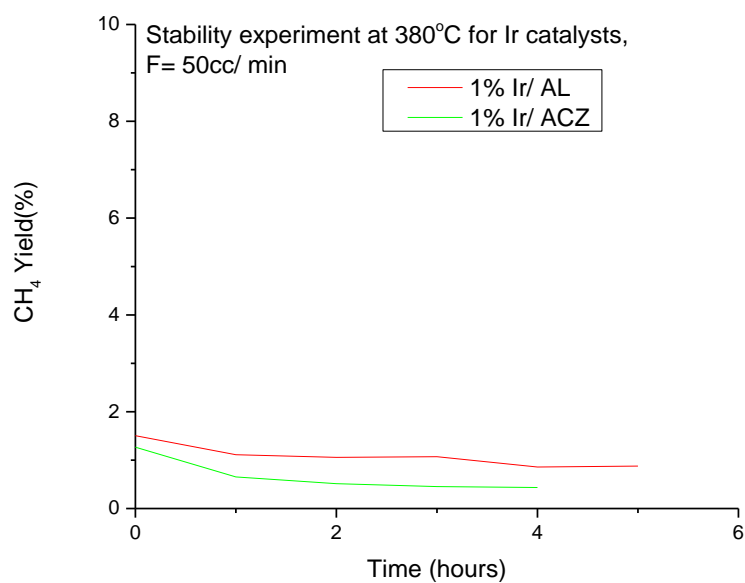
Διάγραμμα 4.25: Η μετατροπή του CO_2 συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία 380°C. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, F= 50cc/min.



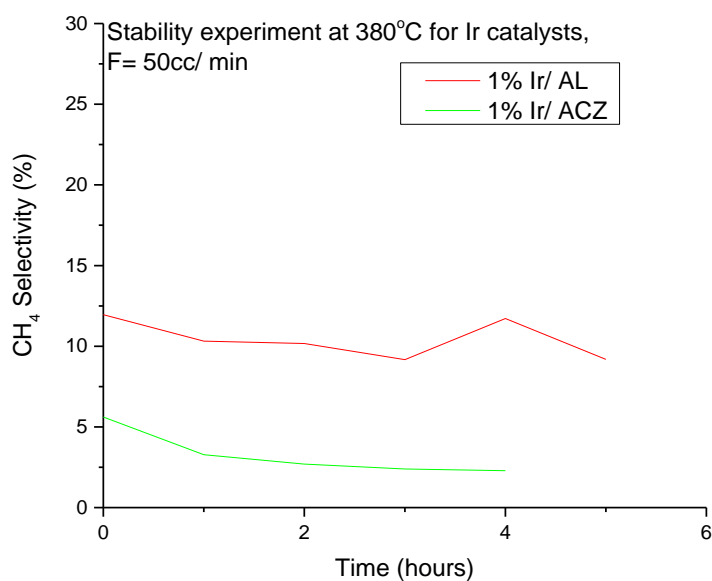
Διάγραμμα 4.26: Η μετατροπή του H_2 συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία 380°C. $H_2/CO_2=4$, F= 50cc/min.



Διάγραμμα 4.27: Η απόδοση στην παραγωγή CO με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $H_2/CO_2=4$, F= 50cc/min.



Διάγραμμα 4.28: Η απόδοση στην παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F= 50\text{cc/min}$.

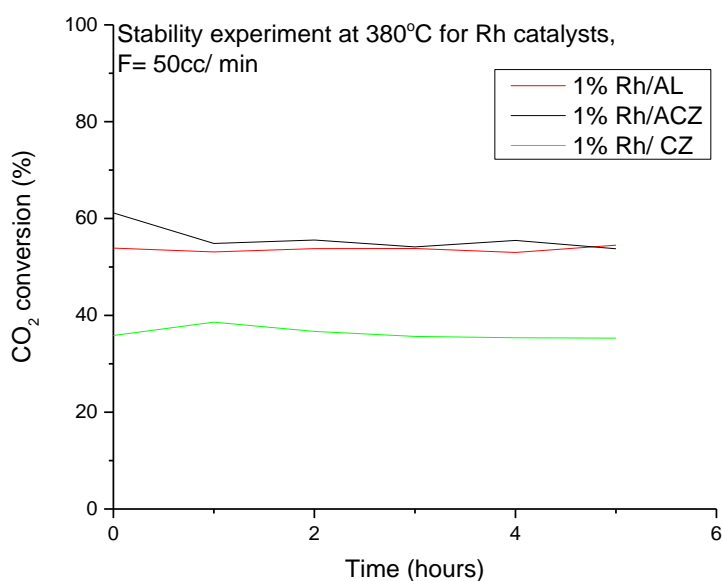


Διάγραμμα 4.29: Η εκλεκτικότητα προς την παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F= 50\text{cc/min}$.

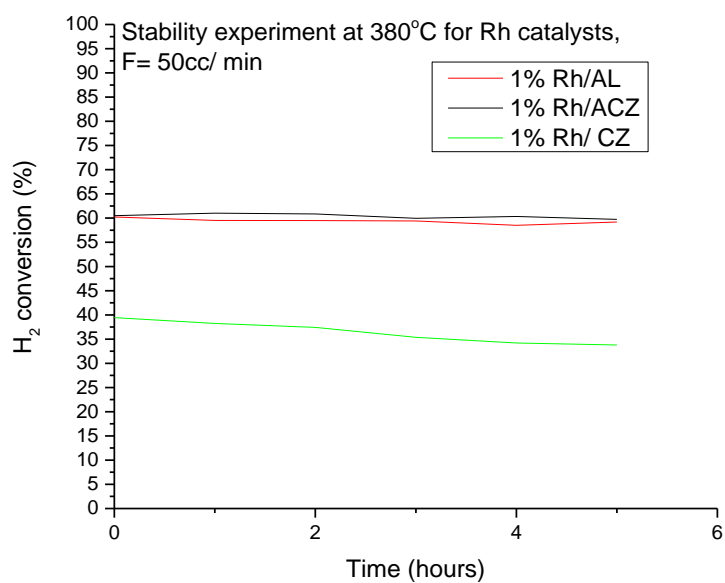
Καταλύτες Ροδίου

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται η απόδοση διάσπασης του CO_2 και H_2 , καθώς και οι αποδόσεις προς CH_4 και CO , και τέλος, η εκλεκτικότητα προς CH_4 συναρτήσει του χρόνου, για ροή $F=50\text{cc/min}$, για τους τρεις καταλύτες της 3ης ομάδας (του Ροδίου υποστηριγμένου σε οξείδια μετάλλων και μικτά οξείδια μετάλλων, $1\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $1\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$). (Διαγράμματα 4.30-4.34)

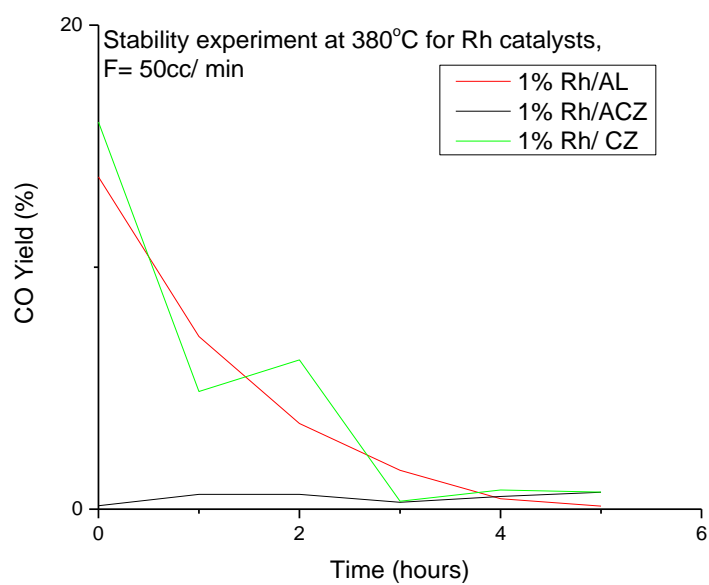
Είναι εμφανές πως η σταθερότητα του καταλύτη Rh/AL και του Rh/ACZ είναι υψηλή καθώς η απόδοση προς μεθάνιο παραμένει σταθερή κοντά στις τιμές 40-45%, που είναι τιμές πολύ κοντινές στην μέγιστη απόδοση που εμφάνισαν στα πειράματα αύξησης θερμοκρασίας με ροή $F=50\text{cc/min}$. Το ίδιο ισχύει και για τον καταλύτη Rh/CZ , ο οποίος παρ' ότι εμφανίζει χαμηλότερη καταλυτική συμπεριφορά, εμφανίζει υψηλή σταθερότητα ίση ακριβώς με τη μέγιστη απόδοση με το αντίστοιχο πείραμα με αύξηση θερμοκρασίας (21%). Επίσης, για τους καταλύτες Rh/AL και Rh/CZ παρατηρείται πτωτική τάση στην συμπαγωγή CO , ενώ στον καταλύτη Rh/ACZ η τιμή του CO παραμένει πολύ χαμηλή και σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.



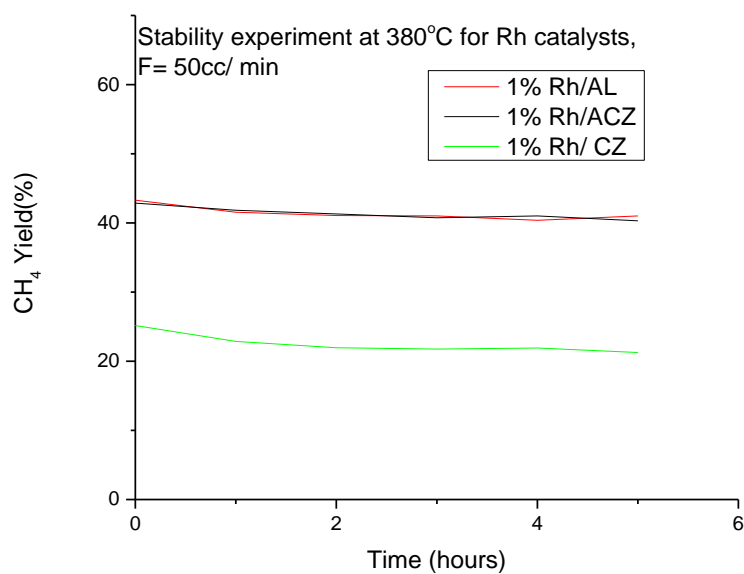
Διάγραμμα 4.30: Η μετατροπή του CO_2 συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία 380°C. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F=50\text{cc/min}$.



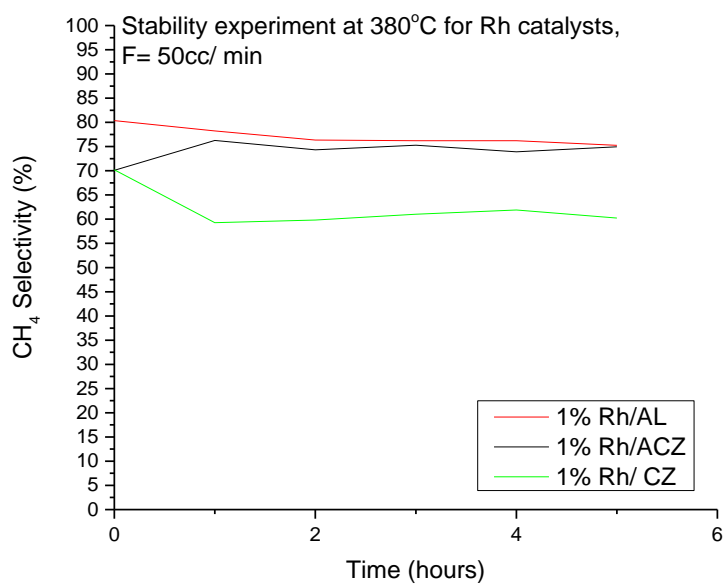
Διάγραμμα 4.31: Η μετατροπή του CO₂ συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης σε σταθερή θερμοκρασία 380°C. H₂/CO₂=4, F= 50cc/min.



Διάγραμμα 4.32: Η απόδοση στην παραγωγή CO με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. H₂/CO₂=4, F= 50cc/min.



Διάγραμμα 4.33: Η απόδοση στην παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F= 50\text{cc/min}$.



Διάγραμμα 4.34: Η εκλεκτικότητα προς την παραγωγή CH_4 με την αύξηση θερμοκρασίας αντίδρασης. $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, $F= 50\text{cc/min}$.

4.4 Συμπεράσματα και συζήτηση

Για τους καταλύτες Ρουθηνίου με ροή $F=50\text{cc/min}$, οι τιμές της απόδοσης σε μεθάνιο ήταν με τη σειρά: $1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3 > 1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2 > 1\% \text{ Ru/CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ενώ στα TPR- H_2 παρατηρείται η μεγαλύτερη κατανάλωση υδρογόνου ανά γραμμάριο καταλύτη στον καταλύτη $1\% \text{ Ru/CeO}_2\text{-ZrO}_2$, παρ'όλα αυτά ο συγκεκριμένος καταλύτης εμφάνισε την μικρότερη καταλυτική συμπεριφορά. Αυτό δείχνει πως υψηλή αναγωγισιμότητα των καταλυτών δεν οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς στην συγκεκριμένη αντίδραση. Τα αποτελέσματα H_2 -TPR έδειξαν ότι η αναγωγισιμότητα των καταλυτών ακολουθεί την εξής σειρά: $\text{Ru/CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, σε αντίθεση με την απόδοση στην παραγωγή CH_4 η οποία ακολουθεί αντίστροφη σειρά. Επίσης, στα πειράματα BET, η επιφάνεια, ο συνολικός όγκος πόρων καθώς και το μέσο μέγεθος διαμέτρου των πόρων ακολουθούν την ίδια σειρά μεγέθους ($1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3 > 1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2 > 1\% \text{ Ru/CeO}_2\text{-ZrO}_2$) με την καταλυτική απόδοση, πράγμα που θα μπορούσε να σημαίνει πως σε αυτούς τους καταλύτες, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET και γενικά μεγαλύτερο μέγεθος πόρων καταλύτη, οδηγεί σε μεγαλύτερη καταλυτική συμπεριφορά στην παραγωγή CH_4 .

Αξίζει να σημειωθεί, ότι στα πειράματα με ροή $F=100\text{cc/min}$, οι τιμές της απόδοσης σε μεθάνιο ακολουθούν τη σειρά: $1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2 > 1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3 > 1\% \text{ Ru/CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Παρατηρείται λοιπόν ότι αυξάνοντας την συνολική ροή, η απόδοση προς μεθάνιο δεν σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια και την αναγωγισιμότητα των καταλυτών.

Στα πειράματα σταθερότητας, οι τιμές της μετατροπής των αντιδρώντων, της εκλεκτικότητας και της απόδοσης ως προς τα προϊόντα της αντίδρασης παραμένουν σταθερά με το χρόνο για τους καταλύτες $1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3$, $1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, ενώ για τον καταλύτη $1\% \text{ Ru/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ οι αντίστοιχες τιμές παρουσιάζουν μια μικρή πτωτική τάση.

Όσον αφορά, λοιπόν το Ρουθίνιο, ο καλύτερος καταλύτης φαίνεται να είναι ο $1\% \text{ Ru/Al}_2\text{O}_3$, ο οποίος εμφανίζει την υψηλότερη μετατροπή (γύρω στο 50%), αλλά και την υψηλότερη σταθερότητα.

Για τους καταλύτες του Ιριδίου που μελετήθηκαν, η βασική παρατήρηση είναι πως δεν ενδείκνυνται για αυτή την αντίδραση, καθώς η μετατροπή του CO_2 σε CH_4 , αλλά και η εκλεκτικότητα προς CH_4 εμφανίζουν πολύ χαμηλές τιμές που δε ξεπερνούν το ($\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$) 7% και το ($\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$) 25%. Επιπλέον, ο καταλύτης αυτός δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα σταθερή καταλυτική συμπεριφορά.

Στα πειράματα αναγωγής υδρογόνου οι καταλύτες Ροδίου εμφάνισαν τιμές αναγωγισιμότητας με την εξής σειρά: $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Rh/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

$ZrO_2 > Rh/Al_2O_3$. Ο καταλύτης Rh/CZ , ο οποίος εμφανίζει τη μεγαλύτερη αναγωγισιμότητα υδρογόνου καθώς και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET, παρουσιάζει την χειρότερη συμπεριφορά, γεγονός που φανερώνει πως δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη σύνδεση ανάμεσα σε αυτές τις παραμέτρους. Ενδιαφέρον παρουσίασε το γεγονός, πως, ενώ στη ροή $F=50\text{cc/min}$ ο καταλύτης Rh/Al_2O_3 έχει ελάχιστα καλύτερη συμπεριφορά από τον Rh/ACZ στη ροή $F=100\text{cc/min}$ συμβαίνει το αντίθετο, ενώ ο καταλύτης Rh/CZ παρουσίασε τη χειρότερη συμπεριφορά. Στους τρεις καταλύτες η σταθερότητα στη μετατροπή προς μεθάνιο είναι υψηλή.

Τέλος, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα παρατηρείται πως οι τιμές των αποτελεσμάτων από τα πειράματα για την απόδοση και την εκλεκτικότητα είναι αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με την ευθεία του τυπικού κλάσματος προϊόντος σε ισορροπία για όλους τους παραπάνω καταλύτες.

5 Βιβλιογραφία

5.1 Κεφάλαιο 1

- [1.1] Forests and climate change, Carbon and the greenhouse effect
- [1.2] Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division
- [1.3] S. K.Hoekman, , A. Broch, C. Robbins, R.Purcell, International Journal of Greenhouse Gas Control 4, Issue 1, (2010) 44–50
- [1.4] M. Mikkelsen, M. Jørgensen and Frederik C. Krebs, Energy Environ. Sci. 3, (2010) 43-81.
- [1.5] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, et al. J. Environ. Sci. 20 (2008) 14–27.
- [1.6] M. Soltanieh, K.M. Azar, M. Saber, Int. J. Greenhouse Gas Control 7 (2012) 145–152.
- [1.7] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Mazaheri, Appl. Energy 104 (2013) 683– 710.
- [1.8] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, J. CO₂ Util. 3–4 (2013) 65–73
- [1.9] A. Ramí´rez, S. Hagedoorn, L. Kramers, T. Wildenborg, C. Hendriks, Int. J. Greenhouse Gas Control 4 (2010) 367–380
- [1.10] V. Vandeginste, K. Piessens, Int. J. Greenhouse Gas Control 2 (2008) 571–581.
- [1.11] W.-H.Chen, B.-J. Lin, Appl. Energy 101 (2013) 551–559.
- [1.12] G. Centi, S. Perathoner, Studies in Surface Science and Catalysis, in: J.-S.C. Sang-Eon Park, L. Kyu-Wan (Eds.), Proceedings of 7th the International Conference on Carbon Dioxide Utilization, 2004, pp. 1–8.
- [1.13] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, et al. Catal. Today 148 (2009) 221–231.
- [1.14] <http://july.pblogs.gr/dioxeidio-toy-anthraka.html>
- [1.15] J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, et al. Catal. Today 148 (2009) 221–231.
- [1.16] T. Inui, T. Takeguchi, Catal.Today 10 (1991) 95–106.
- [1.17] Y.-N.Li, R. Ma, L.-N.He, Z.-F.Diao, Catal.Sci. Technol. 2044-4753(2014), <http://>

dx.doi.org/10.1039/C3CY00564J

[1.18] Rönsch S, Schneider J, Matthischke S, et al.. Fuel. 166 (2016) 276-296. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.111.

[1.19] Tietze V, Stolten D.. Int J Hydrogen Energy. 40(35) (2015) 11530-11537. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.154.

5.2 Κεφάλαιο 2

[2.0] Samrand Saeidi, Nor Aishah Saidina Amin*, Mohammad Reza Rahimpour, Journal of CO2 Utilization 5 (2014) 66–81

[2.01] Carlos V.Miguel, Miguel A.Soria, Adélio Mendes, Luis M.Madeira, Journal of Natural Gas Science and Engineering, Volume 22, January 2015, Pages 1-8

[2.1] Eckle S, Anfang H-G, Behm RJ. J Phys Chem C. (2011) 115(4):1361-1367. doi:10.1021/jp108106t.

[2.2] Fujita S, Terunuma H, Nakamura M, Takezawa N. Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel. Ind Eng Chem Res. (1991) 30(6):1146-1151.

[2.3] Araki M, Ponc V. J Catal. 1976;44(3):439-448.

[2.4] Tada S, Kikuchi R. Catal Sci Technol. 2015;5(6):3061-3070.

[2.5] Götz M, Lefebvre J, Mörs F, et al. Renew Energy. 2016;85:1371-1390.

[2.6] Miguel C V., Soria MA, Mendes A, Madeira LM. J Nat Gas Sci Eng. 2015;22:1-8. .

[2.7] Kao YL, Lee PH, Tseng YT, Chien IL, Ward JD. J Taiwan Inst Chem Eng. 2014;45(5):2346-2357.

[2.8] Schlereth D, Hinrichsen O. Chem Eng Res Des. 2014;92(4):702-712.

[2.9] Bebelis S, Karasali H, Vayenas CG. J Appl Electrochem. 2008;38(8):1127-1133.

[2.10] Papaioannou EI, Souentie S, Hammad A, Vayenas CG. Catal Today. 2009;146(3-4):336-344.

[2.11,12] Agnelli M, Swaan HM, Marquez-Alvarez C, Martin GA, Mirodatos C. J Catal. 1998;175:117-128.

[2.13] Aziz MA, Jalil A, Triwahyono S, Mukti RR, Taufiq-Yap YH, Sazegar MR. Appl Catal B Environ. 2014;147:359-368.

- [2.14] Garbarino G, Bellotti D, Riani P, Magistri L, Busca G. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40(30):9171-9182.
- [2.15] Janke C, Duyar MS, Hoskins M, Farrauto R. *Appl Catal B Environ*. 2014;152-153(1):184-191. doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.016.
- [2.16] Zamani AH, Ali R, Abu Bakar WAW. *J Ind Eng Chem*. 2015;29:238-248.
- [2.17] Kustov LM, Tarasov AL. *Mendeleev Commun*. 2014;24(6):349-350.
- [2.18] Guo M, Lu G. *RSC Adv*. 2014;4(102):58171-58177.
- [2.19] Y. Borodko, G.A. Somorjai / *Applied Catalysis A: General* 186(1999) 355–362
- [2.20] Tada S, Shimizu T, Kameyama H, Haneda T, Kikuchi R. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(7):5527-5531.
- [2.21] Iizuka T, Tanaka Y, Tanabe K.. *J Catal*. 1982;76:1-8.
- [2.22] Tada S, Ochieng OJ, Kikuchi R, Haneda T, Kameyama H. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(19):10090-10100.
- [2.23] Graca I, Gonzalez L V., Bacariza MC, et al. *Appl Catal B Environ*. 2014;147:101-110.
- [2.24] Sharma S, Hu Z, Zhang P, McFarland EW, Metiu H. *J Catal*. 2011;278(2):297-309.
- [2.25] Du G, Lim S, Yang Y, Wang C, Pfefferle L, Haller GL. *J Catal*. 2007;249(2):370-379.
- [2.26] Cai M, Wen J, Chu W, Cheng X, Li Z. *J Nat Gas Chem*. 2011;20(3):318-324.
- [2.27] Gao J, Jia L, Fang W, Li Q, Song H. *J Fuel Chem Technol*. 2009;37(5):573-577.
- [2.28] Chang F, Kuo M, Tsay M, Hsieh M. 2003;247:309-320. doi:10.1016/S0926-860X(03)00181-9.
- [2.29] Ocampo F, Louis B, Kiwi-Minsker L, Roger AC. *Appl Catal A Gen*. 2011;392(1-2):36-44.
- [2.30] Ocampo F, Louis B, Roger A-C. *Appl Catal A Gen*. 2009;369(1-2):90-96.

5.3 Κεφάλαιο 3

[3.0] George I. Siakavelas, «Παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) μέσω ξηρής αναμόρφωσης βιοαερίου παρουσία καταλυτών Ni/Al₂O₃. Επίδραση της ενίσχυσης με CeO₂ και της μεθόδου παρασκευής»

[3.01] Διπλωματική εργασία «Καταλυτική συμπεριφορά Ιριδίου και Ροδίου στην ξηρή αναμόρφωση του Μεθανίου: Επίδραση των φορέων Αλούμινας , Αλούμινας-Σύριας-Ζιρκόνιας και Σύριας-Ζιρκόνιας», Χατζησυμεών Μαρία

[3.1] Σημειώσεις μαθήματος μεταπτυχιακού μαθήματος: «Ειδικά Θέματα Καταλυτικών Επιφανειών και Καταλυτικών Διεργασιών για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.» Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

[1.19] Tietze V, Stolten D.. Int J Hydrogen Energy. 40(35) (2015) 11530-11537. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.04.154.

5.4 Κεφάλαιο 4

[4.2] M.A. Goula , N.D.Charisiou. ,K.N.Papageridis, A.Delimitis., E.Papista, E. Pachatouridou, E.F.Iliopoulou, G.Marnellos, M.Konsolakis, I.V.Yentekakis, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 4, Issue 2, June 2016, Pages 1629-1641

[4.3] K. Kousia, D.I. Kondaridesb, X.E. Verykios, C. Papadopoulou, Applied Catalysis A: General, Volume 542, 25 July 2017, Pages 201–211

[4.4] Bingsi Liu. , Guohui Wu, Guoxing Niu, Jing-Fa Deng, Applied Catalysis A: General Volume 185, Issue 1, 6 September 1999, Pages 1-10

[4.5] Yasuyuki Doi, Masaaki Haneda, Catalysis Today. Available online 25 July 2017, In Press, Corrected Proof, Catalysis Today

[4.6] E.Pachatouridou, E.Papista, A.Delimitis, M.A.Vasiliades, A.M.Efstathiou, M.D.Amiridis, O.S.Alexeev, D.Bloom, G.E.Marnellos, M.Konsolakis, E.Iliopoulou

[4.7] HannaKierzkowska- Pawlak, Piotr Tracz, Wiktor Redzynia, Jacek Tyczkowski, Journal of CO₂ Utilization, Volume 17, January 2017, Pages 312-319

[4.07] Jiajian Gao, Yingli Wang, Yuan Ping, Dacheng Hu, Guangwen Xu, Fangna Gu and Fabing Su, RSC Advances, 14 March 2012, Issue 6, Page 2163 to 2596

[4.8] Gabriella Garbarino, Daria Bellotti, Elisabetta Finocchio, Loredana Magistri, Guido Busca, Catalysis Today, Volume 277, Part 1, 15 November 2016, Pages 21-28